



# Couplage de nanocristaux fluorescents à des structures photoniques et plasmoniques

Laurent Coolen

## ► To cite this version:

Laurent Coolen. Couplage de nanocristaux fluorescents à des structures photoniques et plasmoniques. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2015. tel-01178234

**HAL Id: tel-01178234**

**<https://theses.hal.science/tel-01178234>**

Submitted on 20 Jul 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie - Paris VI  
Habilitation à diriger des recherches

*Laurent Coolen*  
*Institut de NanoSciences de Paris (INSP)*

# Couplage de nanocristaux fluorescents à des structures photoniques et plasmoniques

soutenue le 18 juin 2015  
devant le jury composé de :

M. Joël BELLESSA, examinateur  
Mme Frédérique DE FORNEL, rapporteure  
M. Yannick DE WILDE, examinateur  
M. Jean HARE, président  
M. Jean-Sébastien LAURET, rapporteur  
Mme Agnès MAITRE, membre invitée  
M. Jérôme PLAIN, rapporteur

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
1.1	Contexte de recherche . . . . .	5
1.2	Plan du manuscrit . . . . .	8
1.3	Couplage d'un émetteur fluorescent à son environnement . . . . .	9
1.3.1	Quelques éléments théoriques . . . . .	9
1.3.2	Mises en évidence expérimentales du couplage faible . . . . .	10
1.3.3	Couplage et exaltation de l'intensité lumineuse . . . . .	11
1.4	Les nanocristaux comme système modèle . . . . .	13
1.4.1	Etat de l'art de la synthèse des nanocristaux . . . . .	14
1.4.2	Emission de photons uniques . . . . .	15
1.4.3	Limites du modèle à deux niveaux . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Cavités de cristaux photoniques</b>	<b>18</b>
2.1	Structure des échantillons . . . . .	19
2.2	Caractérisation par spectroscopie de diffusion . . . . .	20
2.2.1	Etat de l'art des méthodes de caractérisation . . . . .	20
2.2.2	Mise en place du protocole . . . . .	21
2.2.3	Simulations . . . . .	23
2.3	Influence des paramètres géométriques de la cavité . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Emission de nanocristaux couplés à des cristaux photoniques 3D : opales artificielles</b>	<b>28</b>
3.1	Synthèse et propriétés structurales . . . . .	29
3.2	Propriétés optiques des opales . . . . .	31
3.2.1	Spectres de réflexion spéculaire . . . . .	31
3.2.2	Etat de l'art sur la modélisation des opales . . . . .	32
3.2.3	Détermination des propriétés (diamètre, indice) des billes de l'opale . . . . .	34
3.2.4	Mécanisme de double diffraction . . . . .	36
3.2.5	Réflectométrie résolue en polarisation . . . . .	37
3.3	Photoluminescence de nanocristaux couplés à une opale . . . . .	38
3.3.1	Diagramme de rayonnement . . . . .	39
3.3.2	Temps de déclin . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Emission de nanocristaux couplés à des surfaces métalliques planes et corruguées</b>	<b>46</b>
4.1	Couplage à une surface métallique plane . . . . .	47

4.1.1	Etat de l'art . . . . .	47
4.1.2	Accélération du déclin . . . . .	48
4.1.3	Intensité détectée . . . . .	50
4.2	Echantillons de cristaux plasmoniques . . . . .	53
4.2.1	Etat de l'art . . . . .	53
4.2.2	Caractérisation structurelle . . . . .	54
4.2.3	Description théorique . . . . .	55
4.2.4	Caractérisation par gonio-réflexométrie . . . . .	56
4.3	Couplage aux nanocristaux . . . . .	58
4.3.1	Etat de l'art . . . . .	58
4.3.2	Diagrammes de rayonnement . . . . .	59
4.3.3	Estimation de l'efficacité d'extraction . . . . .	60
4.4	Microscopie PEEM . . . . .	61
4.4.1	Etat de l'art : études plasmoniques par PEEM non-linéaire . . .	61
4.4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Couplage déterministe de nanocristaux à une nano-antenne optique</b>	<b>66</b>
5.1	Nanoantennes métalliques . . . . .	67
5.1.1	Etat de l'art . . . . .	67
5.1.2	Description de l'antenne patch . . . . .	68
5.2	Fabrication des échantillons . . . . .	69
5.3	Résultats expérimentaux . . . . .	70
5.3.1	Mise en évidence et caractérisation du couplage . . . . .	70
5.3.2	Facteurs d'exaltation . . . . .	71
<b>6</b>	<b>Mesure de l'orientation d'un émetteur par analyse de sa polarisation</b>	<b>75</b>
6.1	Etat de l'art . . . . .	76
6.1.1	Orientation du dipôle excité . . . . .	76
6.1.2	Orientation du dipôle émetteur . . . . .	77
6.2	Description théorique . . . . .	78
6.2.1	Modèle . . . . .	78
6.2.2	Résultats du calcul . . . . .	79
6.3	Résultats expérimentaux . . . . .	80
6.3.1	Nature 1D ou 2D . . . . .	81
6.3.2	Orientation de nanocristaux de CdSe/CdS . . . . .	82
6.3.3	Orientation de nanobâtonnets . . . . .	82
<b>7</b>	<b>Projet de recherche : couplage à un mode de Tamm optique et rôle de la décohérence</b>	<b>86</b>
7.1	Couplage déterministe émetteur - cavité . . . . .	87
7.1.1	Méthodes de lithographie et couplage aux boîtes quantiques . .	87
7.1.2	Méthodes de nanopositionnement et couplage aux nanocristaux	88
7.2	Cavités à modes plasmons de Tamm . . . . .	89
7.2.1	Modes plasmons de Tamm . . . . .	89
7.2.2	Etat de l'art sur les modes de Tamm optiques . . . . .	90



7.2.3	Résultats préliminaires : couplage d'un ensemble de nanocristaux à un mode plasmon de Tamm . . . . .	90
7.3	Rôle du déphasage dans le couplage émetteur-cavité . . . . .	92
7.3.1	Etat de l'art . . . . .	92
7.3.2	Propriétés spectrales des nanocristaux . . . . .	92
<b>8</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>96</b>

# Remerciements

*Je résume dans ce manuscrit les travaux auxquels j'ai le plus particulièrement participé au sein du groupe "Nanophotonique et optique quantique" à l'INSP. Il s'agit d'un travail d'équipe auquel ont participé Agnès Maître, responsable de l'équipe, Catherine Schwob, Jean-Marc Frigerio, Willy Daney de Marcillac, ainsi que Paul Bénalloul et Carlos Barthou, maintenant retraités. Je voudrais les remercier tous pour la qualité de l'ambiance de travail dans l'équipe, pour leur investissement, leur fiabilité, leur rigueur, ainsi que pour leur générosité et leur bonne humeur.*

*Ces travaux ont fait l'objet des thèses, passées et en cours, de Céline Vion, Amaury Avoine, Hugo Frederich, Phan Ngoc Hong, Chérif Belacel, Clotilde Lethiec, Amit Raj Dhawan, Fu Feng, Nguyen Thu Loan, Céline Bourdillon et Guillaume Binard, ainsi que des travaux de post-doctorat et d'ATER de Julien Laverdant, Thi Phuong Ngo, Rasta Guasemi, Ikbel Mallek-Zouari et Sarra Gam Derrouich, et de nombreux stages notamment ceux de Juan Sebastian Restrepo, Le Thi Nga, Raphaël Proux, Denis Virassamy, Kifle Aregahegn, Stéphanie Hajiw, Antoine Theillac et Katia Ouaret que j'ai encadrés. Je les remercie pour la qualité de leur travail et les efforts qu'ils ont fournis, particulièrement Clotilde Lethiec et Fu Feng qui m'ont fait confiance pour co-encadrer leur thèse, et leur souhaite tout le bien qu'ils méritent pour la suite de leur carrière.*

*De nombreux membres du laboratoire ont aussi contribué à ces travaux, notamment ses directeurs-trice Claudine Noguera, Bernard Perrin et Christophe Testelin, les équipes de direction, Gérard Vuye et tous ceux qui se sont investis dans le fonctionnement du laboratoire ; Valérie Guézo, Christelle Caron, Natalia Balabanova, Stéphanie Lagarde, Myriam Mélois et Lucdivine Bonnamy aux services administratifs ; Catherine Demattéis, Stéphanie Younès, Elisabeth Martin et Cécile Dufflot au service communication ; François Rey, Louis Monclaire et Corinne Poisson au service informatique ; Francis Breton, Sébastien Royer et Silbé Majrab au service interfacage ; Michelle Jacquet à l'atelier de cristallographie ; Christophe Raffailac, Carou Doré et Chris Lelong au service de réalisation mécanique ; Loïc Becerra et Mélanie Escudier par leur travail en salle blanche pour la réalisation et la caractérisation de nos échantillons ; Patricia Ott, Charlotte Bourgeois et Richard Soucek par leur travail en salle de chimie ; les membres de l'équipe, François Gendron, Josette Rivory, Claude Naud et Mady Elias par leurs conseils et contributions de toutes natures ; et tous les membres du laboratoire qui ont apporté leurs conseils.*

*Je remercie particulièrement, pour leur aide cruciale, leurs gros coups de main et*

leurs dépannages toujours en urgence, Jean-Louis Fave, Serge Berthier, Christine Andraud, Jacques Lafait, Francis Breton, Emmanuelle Lacaze, Bruno Gallas, Eric Charron, Stéphane Chenôt, Michel Goldmann, Marie-Claude Fauré, Loïc Becerra et Dominique Demaille.

Je souhaite aussi remercier tou-te-s celles-ceux avec qui nous avons collaboré, sur les travaux décrits dans ce manuscrit ou sur d'autres : Jean-Pierre Hermier, qui a dirigé ma thèse et avec qui j'ai toujours autant de plaisir à échanger, ainsi que Stéphanie Buil, Xavier Quélin et Louis Biadala ; à l'INSP, Bruno Gallas, Emmanuelle Lacaze, Delphine Coursault, Laurent Pelliser, Michel Goldmann, Marie-Claude Fauré, Rana Fahra et Zineb Guennouni ; Pascale Senellart, qui me soutient crucialement pour la réalisation de mon projet ANR, ainsi que Xavier Lafosse, S. Michaelis de Vasconcelos et Simone Portalupi au LPN ; Joël Bellessa et Clémentine Symonds à l'Institut Lumière Matière ; Benoît Dubertret, qui nous fait partager depuis longtemps ses nanocristaux superbes, ainsi que Thomas Pons, Clémentine Javauz, Arjen Dijksman et Michel Nasilowski ; Claire Mangeney, Nebewia Griffette ainsi que Nordin Felidj à l'ITODYS ; Ludovic Douillard, Fabrice Charra et Trajan Popescu au laboratoire IRAMIS ; Pham Thu Nga, Nguyen Xuan Nghia, Vu Duc Chinh, Nguyen Hai Yen et Nguyen Quang Liem à l'IMS ; Rémi Carminatti, Yannick De Wilde et Valentina Krachmalnicoff à l'Institut Langevin ; Jean-Jacques Greffet, François Marquier, Jean-Paul Hugonin, Florian Bigourdan et Benjamin Habert à l'IOGS ; Olivier Gauthier-Lafaye, Sophie Bonnefont et Françoise Lozes au LAAS ; Luigi Carbone, Ferruccio Pisanello et Massimo DeVittorio à l'IIT et au NLL à Lecce ; Alberto Bramati, Mathieu Manceau, Godefroy Lemenager et Stefano Vezzoli au LKB ; Arkadi Redkin, Alex Gruzintsev, Gennadi Emelchenko et Wladimir Masalov aux IMTHPM et ISSP ; et Rasim Jabbarov et Nadia Abdullayevah à l'ANAS.

Je remercie enfin Frédérique de Fornel, Jérôme Plain, Jean-Sébastien Lauret, Joël Bellessa, Yannick De Wilde et Jean Hare d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit et de participer à mon jury d'habilitation.

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Contexte de recherche

J'ai été recruté par l'**Université Pierre et Marie Curie - Paris VI** comme enseignant-chercheur en 2007, après une thèse au Laboratoire Kastler-Brossel (2003-2006) sur les propriétés spectrales des nanocristaux ; j'y effectue mes enseignements principalement dans les domaines de l'optique (licence professionnelle Instrumentation Optique et Visualisation, atelier Fluorescence en L1, TP lasers et cours Nano-objects et photons uniques en M2) et de l'électromagnétisme (L2, Polytech).

J'ai rejoint en 2007 l'**Institut de NanoSciences de Paris (INSP)** afin de participer à la mise en place de la thématique « **Nanophotonique et optique quantique** » initiée par Agnès Maître à son arrivée à l'Institut en 2005-2006 et consacrée à l'étude du couplage de sources de photons uniques à leur environnement photonique ou plasmonique, avec le concours de Jean-Marc Frigerio, Carlos Barthou (actuellement retraité) et Paul Benalloul (retraité bénévole) ; Catherine Schwob a rejoint l'équipe à la même époque, puis Willy Daney de Marcillac en 2010. Les travaux expérimentaux de l'équipe se sont appuyés sur la plateforme de photoluminescence de Carlos Barthou et Paul Benalloul, prise en charge par Willy Daney de Marcillac en 2010 et régulièrement renouvelée grâce au soutien du laboratoire (Actions Spécifiques Internes), ainsi que sur le montage de goniométrie de l'équipe ; deux microscopes de photoluminescence ont été mis en place en 2006 et 2009 grâce à des financements du C'Nano Ile-de-France (projet NanoCrisPho porté par A. Maître en 2006, projet NanoPlasmAA que j'ai porté en 2008) et avec le soutien de l'INSP, de l'UPMC et du CNRS ; en 2013, j'ai obtenu de l'ANR (projet JCJC Ponimi) le financement de la construction d'un nouveau microscope « maison » qui permet la caractérisation spectrale et angulaire de la luminescence à températures ambiante et cryogénique.

Mes travaux de recherche depuis 2007, que je décris dans ce manuscrit, portent donc sur le **couplage de l'émission lumineuse de nanocristaux à leur environnement optique**, c'est-à-dire à l'étude du rôle des propriétés photoniques de l'environnement (densité d'états photoniques) sur la luminescence. Dans ce contexte, j'ai participé à l'encadrement des thèses de Céline Vion (2006-2009), qui caractérisé le couplage des

nanocristaux à des surfaces d'or planes et à des opales, et débuté l'étude des cristaux photoniques 2D ; d'Amaury Avoine (2008-2011), consacrée aux études expérimentales et théoriques de cristaux photoniques 3D (opales) et 2D ; d'Hugo Frederich (2009-2011), qui a étudié les opales ainsi que les propriétés plasmoniques de surfaces métalliques périodiques et leur couplage aux nanocristaux ; et de Chérif Belacel (2009-2013) sur le couplage déterministe de nanocristaux à une antenne patch. J'ai aussi dirigé les stages de J. S. Restrepo sur la simulation des opales (M1, 2009), de Le Thi Nga sur les nanocristaux multicoquilles (M2, 2010), de R. Proux sur les nanocristaux enrobés de silice (1<sup>ère</sup> année d'école, 2010), de D. Virassamy sur l'efficacité quantique des nanocristaux (M1, 2011), de K. Aregahegn sur la synthèse des opales (M2, 2011), de S. Hajiw sur les antennes patch (M2, 2012), de Fu Feng sur les modes de Tamm (M2, 2013) et d'A. Theillac sur la diffusion des opales (M1, 2014). De 2011 à 2014, j'ai co-encadré avec A. Maître la thèse de Clotilde Lethiec consacrée à la mise en place théorique et expérimentale d'une mesure polarimétrique de l'orientation d'un nano-émetteur et à de premières études de microscopie de photo-émission d'électrons sur les surfaces métalliques périodiques. Depuis 2013, j'encadre la thèse de Fu Feng, dirigée par Agnès Maître et financée par l'ANR Ponimi, qui porte sur le couplage des nanocristaux à des cavités à modes plasmons de Tamm (modes de surface à l'interface entre un miroir de Bragg et une couche métallique).

La **modification de l'émission d'un fluorophore par son environnement optique** est étudiée en particulier dans la perspective d'augmenter l'émission (ou l'absorption) lumineuse, avec des applications possibles dans des domaines tels que l'analyse chimique, l'imagerie biologique, l'éclairage ou l'énergie solaire. Dans le domaine de l'optique quantique, l'exaltation de l'émission d'un nano-objet individuel peut être utilisée pour réaliser des sources de photons uniques efficaces.

L'effet de l'environnement optique porte sur plusieurs propriétés mesurables de l'émission lumineuse :

- le **temps de vie** du dipôle émetteur (exaltation ou inhibition de l'émission). Cet effet, prédit par Purcell en 1946 et démontré expérimentalement dans les années 1970, est d'autant plus prononcé que les modes photoniques disponibles sont confinés spatialement (champ électrique très intense) et spectralement (résonances).
- le **diagramme angulaire de rayonnement**, dont le contrôle peut être utilisé pour améliorer l'efficacité de collection de l'émission lumineuse. Le signal détecté au final dans un angle de collection donné est donc le résultat de l'effet Purcell et de la redistribution angulaire de l'émission.
- la **polarisation** du signal émis, dont la maîtrise joue en rôle notamment en cryptographie quantique.

L'effet Purcell a fait l'objet d'un intérêt croissant à mesure que dans les années 1990-2000 les progrès en nanofabrication ont rendu disponibles des **nanostructures photoniques** de plus en plus variées et de bonne qualité : micropiliers, cristaux photoniques 2D voire 3D, microdisques etc. Le contrôle de la position de l'émetteur et son accord spectral avec le mode résonant ont connu des progrès importants mais sont toujours des questions ouvertes.

Les **nanostructures métalliques** offrent des possibilités de couplage importantes

en raison de leurs modes plasmoniques confinés sur des volumes sub-longueur d'onde. Le couplage à des surfaces métalliques planes ou nanostructurées est étudié depuis les années 2000, et ces dernières années ont vu se développer la notion de nano-antenne, nano-objet diélectrique ou plus souvent métallique confinant le champ électrique dans un très petit volume, et permettant sur une large bande spectrale l'exaltation très forte et la redirection de l'émission. Les enjeux dans ce domaine sont de maximiser le signal détecté malgré l'apparition de pertes ohmiques élevées dans le métal, et toujours de contrôler le positionnement des émetteurs, d'autant que le volume de couplage optimal est très petit.

Les émetteurs utilisés dans nos travaux sont des **nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs**. Ce sont des sources de photons uniques brillantes et stables, y compris à température ambiante. Leur longueur d'onde d'émission peut être ajustée via leur composition et leur diamètre, ils sont conservés en solution et peuvent être fonctionnalisés chimiquement, ce qui en fait des fluorophores particulièrement versatiles, qui ont trouvé des applications en particulier comme sondes biologiques et pour les LED et l'intégration des LED dans les écrans plats. Ces émetteurs sont sensibles aux fluctuations de leur environnement local, mais il est possible, en améliorant leur synthèse et leur compréhension, d'obtenir des améliorations considérables de leurs propriétés photophysiques, comme l'a déjà montré la quasi-suppression du scintillement en 2007.

Nous avons étudié le **couplage de nanocristaux de CdSe/CdS à plusieurs types de structures photoniques et plasmoniques** : cavités de cristaux photoniques 2D, opales (cristaux photoniques 3D de billes de silice), surfaces métalliques planes ou périodiques, antennes « patch », en analysant leurs apports en termes d'exaltation et de redirection de l'émission, en fonction de leurs propriétés optiques fondamentales et des possibilités techniques de manipulation. Une partie de notre attention s'est portée sur la fabrication des structures photoniques et plasmoniques : dépôt des opales par auto-organisation mise en place à l'INSP (thèse de Phan Ngoc Hong, 2010-2013) ; fabrication d'échantillons métalliques périodiques (thèse H. Frederich) à base d'opales recouvertes d'une couche d'or ; placement déterministe d'une antenne patch par photolithographie in situ dont la mise en place à l'INSP est abordée dans le cadre de la thèse d'Amit Raj Dhawan depuis 2012 et pourra être adaptée aux modes de Tamm.

L'interprétation des expériences de couplage est toujours délicate, notamment parce que l'augmentation lumineuse mesurée au final fait intervenir de nombreux effets distincts, souvent impossibles à sonder individuellement : exaltation de l'excitation, de l'émission, redirection angulaire, pertes dissipatives dans les métaux. Une bonne connaissance de la **photophysique des nanocristaux** (scintillement, émission multiexcitonique etc.) et des **caractéristiques optiques ou plasmoniques** des échantillons auxquels ils sont couplés est indispensable ; elle a été rendue possible par l'expérience et les moyens de caractérisation présents dans l'équipe et au laboratoire (photoluminescence, goniométrie, ellipsométrie, AFM, MEB etc.), ainsi que par le recours à des modélisations analytiques et numériques des systèmes optiques.

## 1.2 Plan du manuscrit

Dans la suite du présent chapitre introductif, je présente quelques éléments théoriques et d'état de l'art sur l'effet Purcell, puis j'introduis un modèle simple de système à deux niveaux qui sera utilisé pour décrire le comportement des émetteurs dans la suite du manuscrit. J'analyse en suite, dans le cadre de ce modèle, quels aspects du couplage à l'environnement peuvent être, suivant les situations, favorables ou défavorables à l'augmentation du signal lumineux détecté. Enfin, je résume l'état de l'art concernant les nanocristaux colloïdaux et je discute la validité de leur description par un système à deux niveaux.

Dans le chapitre 2, je décris une étude spectroscopique et théorique sur des cavités de cristaux photoniques 2D, fabriquées par lithographie électronique en collaboration avec le LAAS dans la perspective du couplage à des nanocristaux.

Le chapitre 3 concerne les opales artificielles, cristaux photoniques 3D constitués d'un empilement compact de billes de silice obtenu par auto-assemblage. Plusieurs collaborations avec des laboratoires en Russie, au Vietnam et en France nous ont permis de travailler sur des opales de types différents et d'en analyser les propriétés optiques, et de démontrer un effet Purcell de 9 % sur des nanocristaux infiltrés dans une opale.

Le chapitre 4 étudie la fluorescence de nanocristaux à proximité de surfaces métalliques, planes ou structurées par un réseau 2D-périodique auto-organisé. Les propriétés plasmoniques sont analysées par goniospectrorélectométrie et le rôle du réseau 2D-périodique est modélisé. Par des mesures de fluorescence, nous avons pu estimer l'efficacité de conversion des plasmons en photons liée au réseau 2D. Je présenterai enfin des résultats préliminaires des expériences de PEEM (microscopie de photo-émission d'électrons) actuellement en cours en collaboration avec le CEA.

Le chapitre 5 présente les résultats d'une collaboration avec le LPN et l'IOGS sur le couplage de nanocristaux à une antenne patch. Des effets importants d'accélération et de redirection de l'émission ont été mis en évidence et bien modélisés grâce au contrôle déterministe de la position des émetteurs par lithographie in situ au LPN. L'adaptation de cette technique au positionnement déterministe de nanocristaux individuels est en cours dans l'équipe.

Dans la perspective du couplage déterministe, il est nécessaire de connaître la position mais aussi l'orientation d'un émetteur. Le chapitre 6 décrira la méthode de mesure d'orientation mise en place dans l'équipe et reposant sur la mesure de la polarisation d'émission, ainsi que sa mise en oeuvre sur des nanocristaux et nanobâtonnets de CdSe/CdS.

Enfin, le chapitre 7 décrit le projet que je mène actuellement dans le cadre de la thèse de Fu Feng débutée en 2013 et financée par l'ANR JCJC Ponimi. Il s'agit d'étudier le couplage entre un nanocristal et une cavité optique, et notamment le rôle de la

température et des phonons. Les modes optiques retenus sont des modes plasmons de Tamm, modes localisés à l'interface entre un miroir de Bragg et une couche métallique.

## 1.3 Couplage d'un émetteur fluorescent à son environnement

### 1.3.1 Quelques éléments théoriques

L'étude de l'émission lumineuse associée aux transitions électroniques a joué un rôle crucial dans l'établissement de la mécanique quantique, depuis la mise en évidence de niveaux d'énergie discrets par les raies spectrales des lampes à décharge de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, jusqu'à la violation des inégalités de Bell en 1982 sur une cascade atomique d'atomes de calcium ou aux travaux récents sur la décohérence.

Paul Dirac a montré en 1927 [32] que la transition d'un niveau initial vers un continuum d'états finaux obéit à une dynamique exponentielle dans la limite d'un couplage faible entre les niveaux initial et finaux. Dans le cas de l'émission spontanée d'un dipôle passant d'un niveau excité  $|e\rangle$  d'énergie  $\hbar\omega$  à son fondamental  $|f\rangle$ , et prenant en compte qu'il existe en général plusieurs états photoniques de même énergie  $\hbar\omega$  mais de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  différents, le taux  $\Gamma$  de la transition (qui sera appelé ici **taux de déclin** et qui est l'inverse du **temps de déclin** ou **temps de vie** du niveau excité) est alors [34] :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \iiint |\langle f, 1_{\vec{k}} | \vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r}) | e, 0 \rangle|^2 \rho(\hbar\omega, \vec{k}) d^3\vec{k} \quad (1.1)$$

Il apparaît dans cette formule de Dirac (qu'Enrico Fermi appela « **règle d'or** » [33]) que le taux de déclin  $\Gamma$  dépend du dipôle émetteur lui-même (opérateur dipôle électrique  $\vec{\mu}$ ), mais aussi de son environnement optique à travers ses caractéristiques spectrales (densité d'états photoniques disponibles  $\rho(\hbar\omega, \vec{k})$ ) et spatiales (opérateur champ électrique  $\vec{E}(\vec{r})$ ), et de l'accord spatial et spectral entre la cavité et l'émetteur. L'émission lumineuse peut donc être exaltée ou inhibée selon l'environnement optique.

Dans le cas d'un dipôle couplé à un mode de cavité unique de pulsation  $\omega_c$  et de facteur de qualité  $Q$ , et dans la limite du couplage faible, le **facteur d'accélération du déclin**, défini ici comme le rapport entre le taux de déclin en cavité et le taux de déclin  $\Gamma_n$  dans un milieu de référence homogène de même indice  $n$ , est donné par la formule (voir calcul dans [35]) :

$$F = \frac{\Gamma}{\Gamma_n} = \frac{3Q(\lambda_c/n)^3}{4\pi^2 V} \frac{|\vec{\mu} \cdot \vec{f}(\vec{r})|^2}{|\vec{\mu}|^2} \frac{1}{1 + 4Q^2(\omega/\omega_c - 1)^2} \quad (1.2)$$

où  $\vec{f}(\vec{r})$  correspond à la distribution du champ électrique normalisé par sa valeur maximale, et  $V = (1/n^2) \iiint \epsilon(\vec{r}) |\vec{f}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}$  est le volume effectif du mode de cavité. Le



terme le plus à droite dans l'expression 1.2 correspond à la résonance spectrale, tandis que le terme du milieu décrit le rôle de la position et de l'orientation de l'émetteur par rapport au champ électrique du mode de cavité. Pour une position et un accord spectral optimaux, ces deux termes sont égaux à 1 et  $F$  atteint sa valeur maximale  $3Q(\lambda_c/n)^3/4\pi^2V$ , facteur calculé par Purcell en 1946 [36].

De manière plus générale, le taux de déclin peut s'écrire à l'aide du tenseur de **susceptibilité du champ électrique**  $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  (ou de son tenseur de Green dont l'expression est très proche) comme [38] :

$$\Gamma = \frac{2|\vec{\mu}|^2}{\hbar} \vec{u}_\mu \cdot \text{Im}[G(\vec{r}, \vec{r}, \omega)] \cdot \vec{u}_\mu \quad (1.3)$$

(en notant par le vecteur unitaire  $\vec{u}_\mu$  la direction du dipôle). Cette expression factorise donc le taux de déclin en un terme  $2|\vec{\mu}|^2/\hbar$  lié au dipôle et un terme  $\vec{u}_\mu \cdot \text{Im}[G(\vec{r}, \vec{r}, \omega)] \cdot \vec{u}_\mu$  lié à l'environnement optique. Si le premier terme fait intervenir la constante de Planck et l'opérateur  $\vec{\mu}$ , le second terme par contre est purement classique et sa valeur est égale à celle calculée pour un champ électromagnétique classique. Ainsi, bien que le taux  $\Gamma$  décrive l'émission spontanée, phénomène de nature quantique, le facteur d'accélération  $F$  pourra être obtenu par un calcul classique comparant le tenseur de Green  $G$  dans l'environnement d'étude au tenseur de Green  $G_n$  dans le milieu homogène de référence d'indice  $n$  :

$$F = \frac{\vec{u}_\mu \cdot \text{Im}[G(\vec{r}, \vec{r}, \omega)] \cdot \vec{u}_\mu}{\vec{u}_\mu \cdot \text{Im}[G_n(\vec{r}, \vec{r}, \omega)] \cdot \vec{u}_\mu} \quad (1.4)$$

En considérant que  $\Gamma$  est proportionnel à la puissance  $P$  dissipée par l'émetteur sous l'effet de son propre champ rayonné (force de réaction de rayonnement), on retrouve cette expression du facteur  $F$  par un calcul classique du rapport entre  $P$  et la puissance  $P_n$  dissipée dans le milieu homogène d'indice  $n$  [38]. Le lien entre les deux points de vue peut s'expliquer ainsi : la puissance dissipée par un dipôle  $\vec{\mu}$  sous l'effet d'un champ  $\vec{E}$  est donnée classiquement [39] par  $P = (\omega/2)\text{Im}[\vec{\mu} * \cdot \vec{E}]$  et le champ électrique rayonné par le dipôle à son propre emplacement s'écrit  $\vec{E} = G(\vec{r}, \vec{r}, \omega) \cdot \vec{\mu}$ . Ce calcul de  $F$  via la puissance dissipée classique est notamment à la base du traitement en 1974 par Chance, Prock et Silbey du cas d'un émetteur à proximité d'une interface plane [40].

### 1.3.2 Mises en évidence expérimentales du couplage faible

Les premières estimations de temps de vie ont été réalisées par Becquerel (100  $\mu\text{s}$  pour la fluorescence de sels d'uranyle) à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle puis par Wood (moins de 500 ns pour la fluorescéine) (mesures décrites dans [41]). Le développement d'électroniques rapides a progressivement permis de préciser ces mesures et d'accéder à des processus plus rapides.

La **modification du temps de vie sous l'effet de l'environnement** a été mise en évidence par Drexhage en 1970 sur des ions d'euporium (temps de vie de

l'ordre de la milliseconde) à proximité d'une surface d'or [42], la distance or-europium étant contrôlée par le dépôt de couches d'espacement d'acides gras par la méthode de Langmuir. Des facteurs d'accélération de 0,4 à 1,3 ont été mesurés. Des effets plus importants d'exaltation ou d'inhibition ont été obtenus dans les années 1980 sur des atomes en cavité (voir [38], 3.4), pour des longueurs d'onde d'émission du millimètre [43, 44] aux domaines infrarouge [45] et visible [46].

Ces expériences ont été étendues aux **émetteurs en milieu solide** dans les années 1990 [35] : puits quantiques et colorants organiques [47], atomes de terres rares [48] ou boîtes quantiques [49] en cavités planaires de miroirs de Bragg ; boîtes quantiques dans des cavités tridimensionnelles constituées de micropiliers [50] ou de microdisques [51]. En 2001, l'effet Purcell a été démontré sur des **boîtes quantiques individuelles** en cavité microdisque [52] ou micropilier [53].

Outre le taux de déclin, l'environnement optique détermine aussi la **distribution angulaire** [35] ainsi que la **polarisation** d'émission, qui peuvent être décrites par un calcul classique du diagramme de rayonnement. Les chapitres 3 à 5 donneront des exemples de modifications du diagramme de rayonnement, tandis que la polarisation d'émission sera abordée au chapitre 6.

### 1.3.3 Couplage et exaltation de l'intensité lumineuse

*L'intensité du signal détecté, par exemple en microscopie, est à la fois l'une des principales quantités directement accessibles à la mesure (avec le taux de déclin  $\Gamma$ ) et celle que l'on cherche souvent à maximiser. Dans cette partie, le rôle des différents aspects du couplage sur l'intensité détectée est analysé à l'aide d'une modélisation simple du dipôle émetteur.*

La dynamique d'un nano-émetteur lumineux peut se décrire, dans l'approximation la plus simple, et toujours en régime de faible couplage aux modes du champ électromagnétique, par un **système à deux niveaux** (fig. 1.1) faisant intervenir :

- le taux de pompage (incohérent)  $r$ , introduit pour rendre compte de l'excitation hors résonance puis de la thermalisation depuis le niveau excité d'énergie  $\hbar\omega_{exc}$  vers le niveau émetteur d'énergie  $\hbar\omega$  ( $r$  peut s'exprimer comme  $P\sigma/\hbar\omega_{exc}$  où  $P$  est la puissance surfacique d'excitation et  $\sigma$  la section efficace d'absorption de l'émetteur),
- le taux de déclin radiatif  $\Gamma_{rad}$ , correspondant à l'émission lumineuse,
- un taux de déclin supplémentaire  $\Gamma_{nr,metal}$  non radiatif dans le cas où l'émetteur est situé à proximité d'un objet métallique, et correspondant à la création d'un mode d'oscillation des charges dissipé dans le métal (mode plasmonique ou bien mode de quenching ; voir chap. 4),
- et éventuellement un taux de déclin non radiatif intrinsèque à l'émetteur  $\Gamma_{nr,intr.}$ , correspondant à une conversion interne suivie d'une relaxation vibrationnelle dans le diagramme de Perrin-Jablonski pour les molécules, et attribué à la relaxation via des défauts de surface pour les nanocristaux ; dans le cas de nanocristaux de

CdSe/ZnS de bonne qualité, ce terme peut être négligé car une efficacité proche de 100 % a été mesurée [24].

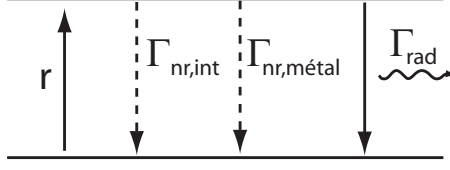


FIGURE 1.1 – Modélisation de la dynamique de fluorescence par un système à deux niveaux.

Dans la perspective d'exalter l'émission lumineuse, le couplage à l'environnement photonique joue un rôle complexe : il peut à la fois augmenter ou diminuer le taux de pompage  $r$  en concentrant le faisceau d'excitation, et le taux de déclin radiatif  $\Gamma_{rad}$  par effet Purcell. De plus, dans le cas d'un couplage à une structure métallique, les effets sur  $r$  et  $\Gamma_{rad}$  sont forts car le champ est très confiné, mais un terme de pertes  $\Gamma_{nr,métal}$  est ajouté. Le résultat final du couplage, par comparaison avec un environnement diélectrique homogène, peut donc être une exaltation ou une inhibition de l'émission.

En régime d'**excitation continue**, on calcule le taux d'émission de photons (noté ici  $\gamma$ , en photons par seconde) en résolvant les équations de population des états excité et fondamental et on obtient :

$$\gamma = \frac{r\Gamma_{rad}}{r + \Gamma} \quad (1.5)$$

(où  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nr,métal} + \Gamma_{nr,intr.}$  est le taux de déclin total). On peut distinguer alors plusieurs cas :

- Pour un émetteur de très bonne efficacité quantique ( $\Gamma_{nr,intr.} \ll \Gamma_{rad}$ ), comme c'est le cas pour les nanocristaux, à **faible puissance de pompage** on a  $\gamma \simeq r\Gamma_{rad}/\Gamma$ . Si l'émetteur est placé dans une structure photonique diélectrique, il n'y a pas de terme  $\Gamma_{nr,métal}$  si bien que  $\gamma \simeq r$  : l'exaltation du signal lumineux émis est donc égale à l'exaltation du terme d'excitation  $r$ . Si l'émetteur est placé dans une structure métallique, la variation du taux d'émission  $\gamma$  sera le produit du gain (éventuel) sur le terme d'excitation  $r$  et du terme  $\Gamma_{rad}/(\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr,métal}) \leq 1$  ; le couplage à la structure métallique pourra donc exalter l'émission, s'il augmente suffisamment  $r$  pour compenser la perte liée au second terme.
- Par contre, pour un émetteur de très bonne efficacité quantique **excité à saturation** ( $r \gg \Gamma$ ), on a  $\gamma \simeq \Gamma_{rad}$ . Une augmentation de l'émission lumineuse pourra donc être obtenue par couplage à toute structure qui exalte le déclin radiatif, y compris par couplage à une structure métallique puisque le terme de pertes  $\Gamma_{nr,métal}$  n'intervient pas ici dans l'expression de  $\gamma$ .
- Enfin, pour un émetteur de **faible efficacité quantique** ( $\Gamma_{nr,intr.} \gg \Gamma_{rad}$ ), on se ramène à  $\gamma \simeq r\Gamma_{rad}/\Gamma_{nr,intr.}$ . L'exaltation du signal émis est alors le produit de l'exaltation de l'excitation et de l'exaltation du déclin radiatif, tandis qu'un terme  $\Gamma_{nr,métal}$  éventuel n'interviendra pas tant qu'il restera négligeable devant  $\Gamma_{nr,intr.}$ .

Le couplage à l'environnement, et notamment à une structure métallique, produit alors ses effets les plus importants puisqu'il combine l'exaltation de l'excitation et du déclin radiatif, sans effet négatif des pertes liées au métal.

Par ailleurs, pour des applications de cryptographie quantique, un flux élevé de photons uniques doit pouvoir être produit sous **excitation impulsionnelle**. Le taux d'émission est alors le produit (i) de la cadence des impulsions, (ii) par la probabilité  $1 - \exp(-rt_p)$  que l'émetteur soit excité par une impulsion de durée  $t_p$  et de puissance  $r$  ( $\gg \Gamma$ ), et (iii) par la probabilité  $\Gamma_{rad}/\Gamma$  que la désexcitation soit radiative, si bien que dans ce cas :

$$\gamma = f_p(1 - e^{-rt_p})\Gamma_{rad}/\Gamma \quad (1.6)$$

On peut ajouter qu'afin d'obtenir une succession de photons uniques distincts, il faut que chaque impulsion soit séparée au minimum d'un temps de l'ordre de  $1/\Gamma$  de la suivante si bien que  $f_p$  est au maximum de l'ordre de  $\Gamma$ . Le taux maximal possible d'émission de photons uniques sera donc de l'ordre de  $\gamma \simeq (1 - e^{-rt_p})\Gamma_{rad}$ . On tirera donc un bénéfice important du couplage à l'environnement et notamment à une structure métallique : le couplage pourra exalter l'émission lumineuse à la fois via l'exaltation du terme de pompage  $r$  (jusqu'à saturation) et via l'exaltation du déclin radiatif, et le taux d'émission ne sera pas affecté par les pertes liées au métal.

*Ainsi, d'après ce modèle simple, le couplage à des structures métalliques peut permettre d'exalter l'émission dans presque tous les cas considérés, et souvent même en dépit de pertes  $\Gamma_{nr,metal}$  importantes<sup>1</sup>. Les antennes métalliques du chapitre 5 seront un exemple de système où, bien que  $\Gamma_{nr,metal} \gg \Gamma_{rad}$ , une forte augmentation de l'intensité détectée est observée.*

*A ces effets dynamiques s'ajoute la modification, par l'environnement, de la distribution angulaire d'émission, ce qui peut améliorer significativement la collection de l'émission lumineuse par un objectif de microscope. Le bilan théorique détaillé des contributions des différents effets sera fait, notamment, pour le couplage à une surface métallique plane au chapitre 4.*

## 1.4 Les nanocristaux comme système modèle

*Cette partie présente les nanocristaux colloïdaux utilisés dans nos travaux comme source fluorescente modèle et discute dans quelle mesure ils s'apparentent à un système à deux niveaux.*

---

1. Un modèle plus sophistiqué pourrait prendre en compte par exemple le risque de photoblanchiment, plus élevé pour une efficacité quantique  $\Gamma_{rad}/\Gamma$  plus faible car le nombre de cycles excitation-déclin nécessaires pour obtenir un photon sera plus élevé

### 1.4.1 Etat de l'art de la synthèse des nanocristaux

Les nanocristaux colloïdaux sont des sphères de quelques nanomètres obtenues par synthèse chimique, en général en solution. La maîtrise de la cinétique de réaction est un point crucial dans la préparation de nanocristaux de métaux ou de semiconducteurs.

Un premier procédé, employé depuis plusieurs décennies voire plusieurs siècles pour la fabrication de filtres ou de verres colorés [65], consiste à faire réagir à haute température des **ions dissous dans une matrice vitreuse**. L'étude par spectroscopie d'absorption de tels nanocristaux de CuCl à l'Institut Ioffe à Leningrad au début des années 1980 [66, 67] a montré pour la première fois un effet de confinement quantique.

La synthèse de nanocristaux de semiconducteurs en solution par **décomposition de précurseurs organo-métalliques**, grâce à l'ajout d'agents stabilisateurs et à un contrôle soigneux de la température et de la durée de réaction, s'est ensuite imposée par son caractère plus versatile, avec notamment les travaux de Louis Brus (Bell Labs), puis de Moungi Bawendi (MIT), Paul Alivisatos (Berkeley) et Philippe Guyot-Sionnest (Un. Chicago) [68–70]. L'attention s'est portée tout particulièrement sur les nanocristaux de CdSe, pour lesquels, à ce jour, les meilleures propriétés de luminescence ont été obtenues et la photophysique est la mieux comprise.

Les nanocristaux sont solubilisés par l'ajout de **ligands organiques** ; s'ils sont usuellement conservés, pour nos études, dans un solvant apolaire comme le toluène ou le décane, c'est leur solubilisation en milieu aqueux en 1998 [71, 72], ainsi que l'ajout de fonctions chimiques, qui a permis leur utilisation maintenant répandue comme marqueurs en imagerie biologique.

Les propriétés de luminescence ont été nettement améliorées, notamment en 1996 par la croissance d'une **coquille** d'une ou deux monocouches d'un autre semiconducteur de bande interdite plus large [73, 74], typiquement ZnS, permettant de limiter fortement le déclin non radiatif lié aux défauts de surface. Les nanocristaux obtenus sont très brillants et ne présentent pas de photoblanchiment, y compris à température ambiante, ni de vieillissement sur de longues durées.

Il a ainsi été possible d'observer en 1996 un **nanocristal individuel** par un dispositif de microscopie de photoluminescence [75].

Il a alors été constaté que chaque nanocristal commute, par intervalles de durée aléatoire, entre des périodes d'émission et des périodes où il n'émet pas. De nombreuses études ont été consacrées à ce phénomène de **scintillement** (cf revue [89] sur les nanocristaux), qui a été observé aussi sur des molécules fluorescentes [76, 79, 80].

Il a rapidement été proposé [81] que la période éteinte du nanocristal correspond à un état ionisé (une des charges d'une paire électron-trou étant piégée en surface du nanocristal et l'autre restant dans son coeur) et que la charge supplémentaire dans le coeur empêche toute recombinaison radiative d'une paire électron-trou car elle introduit un autre mécanisme de recombinaison non radiative plus compétitif par effet Auger [90] (l'énergie de la paire excitée étant cédée à la charge restante par interaction coulombienne). Le scintillement serait donc lié à une suite de piègeages/dépiégeages de charges

en surface du nanocristal, dont une autre manifestation serait une fluctuation aléatoire du champ électrique local du nanocristal, entraînant une fluctuation de la longueur d'onde d'émission du nanocristal. Ce dernier effet, désigné sous le nom de **diffusion spectrale**, a été mis en évidence [82] et une corrélation avec le scintillement [83] et les fluctuations du champ électrique local [84] a été démontrée expérimentalement.

Un effet systématique de la qualité de la coquille sur le scintillement a été observé et attribué à la présence éventuelle de pièges de surface. Des coquilles plus épaisses ont donc été recherchées, dans un matériau de paramètre de maille plus proche de celui de CdSe afin de limiter les contraintes introduisant des défauts cristallins. De très fortes réductions du scintillement ont été obtenues par l'ajout de coquilles de CdS de 5-6 nm [91, 92] ou de ZnSe [93].

### 1.4.2 Emission de photons uniques

Plusieurs conséquences du modèle de système à deux niveaux ont été observées sur les nanocristaux : la courbe de déclin est une courbe mono-exponentielle ; la courbe de saturation en régime impulsif [85] suit l'expression (1.4) etc. En particulier, un nanocristal constitue un émetteur de **photons uniques**, c'est-à-dire qu'il n'émet jamais deux photons strictement en même temps. Plus précisément, si on définit la fonction d'autocorrélation du second ordre du champ  $\hat{E}$  émis comme

$$g^{(2)}(\tau > 0) = \frac{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t + \tau) \hat{E}^+(t + \tau) \hat{E}^+(t) \rangle}{(\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \rangle)^2} \quad (1.7)$$

l'émission de photons uniques se définit par la propriété de dégroupement total :  $g^{(2)}(0) = 0$ . Il s'agit d'une propriété purement quantique de la lumière puisque, pour un faisceau décrit par une intensité  $|E(t)|^2$  de statistique classique, on a toujours  $g^{(2)}(0) \geq 1$  (émission groupée).

Pour un système à deux niveaux sous excitation continue, on calcule [95]  $g^{(2)}(\tau) = 1 - \exp(-(r + \Gamma)|\tau|)$  donc l'émission est bien totalement dégroupée ; cette forme théorique est bien vérifiée pour la fluorescence d'un nanocristal individuel.

D'un point de vue expérimental, le dégroupement de l'émission a été démontré (par le montage de Hanbury-Brown et Twiss) partiellement sur un jet d'atomes de sodium en 1977 [54], puis totalement sur un ion piégé en 1987 [55], et sur une molécule en matrice solide en 1992 [56], puis en 2000 sur d'autres sources : boîtes quantiques [59], centres colorés [57, 58], nanocristaux de CdSe [60–62].

Les sources de photons uniques peuvent trouver une utilisation dans le domaine de la cryptographie quantique, chaque photon étant utilisé comme bit de codage [63]. Une telle expérience a été réalisée en 2002 avec les photons uniques émis par un centre coloré [64].

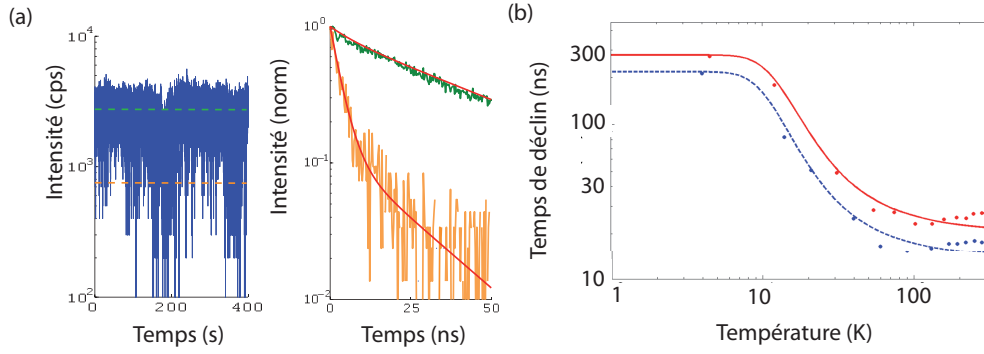


FIGURE 1.2 – Quelques caractérisations de nanocristaux réalisées à l’INSP : (a) A gauche : évolution de l’intensité d’émission (en photons/sec, échelle semilog.) d’un nanocristal de CdSe/CdS (collab. B. Dubertret, ESPCI) ; le nanocristal est le plus souvent dans son état brillant (au-dessus de 2,7 kcps, seuil en vert) et parfois dans un état gris (pris en-dessous de 750 cps, seuil en jaune) - et très rarement dans l’état éteint. A droite : les courbes de déclin pendant les états brillants (vert) et gris (jaune) [26]. Le déclin de l’état brillant présente un seul temps caractéristique associé à l’exciton, tandis que celui de l’état gris fait aussi apparaître celui du biexciton (plus court). (b) Points : temps de déclin d’un ensemble de nanocristaux (synthèse Pham Thu Nga, IMS, Hanoï) en fonction de la température (rouge : CdSe, bleu : CdSe/ZnS) (publié dans [17]) ; traits : ajustements par le modèle à 3 niveaux de [88].

### 1.4.3 Limites du modèle à deux niveaux

Les nano-objets fluorescents en milieu solide s’écartent du système modèle à deux niveaux sous l’effet de l’environnement extérieur, du couplage aux phonons ou de niveaux multiexcitoniques éventuels. Ainsi, dans le cas des nanocristaux (et sans évoquer la cohérence qui sera abordée au chapitre 7) :

- Par son fort rapport surface sur volume, le nanocristal est très sensible aux fluctuations de son environnement, qui se manifestent notamment par le **scintillement**. Celui-ci peut se décrire par une fluctuation du taux de déclin non-radiatif [77] entre  $\Gamma_{nr} \ll \Gamma_{rad}$  (état brillant d’efficacité quantique proche de 1 [24]) et  $\Gamma_{nr} \gg \Gamma_{rad}$  (état éteint d’émission nulle). Les nanocristaux de CdSe/CdS de bonne qualité passent très peu de temps dans l’état éteint mais présentent un passage par un état « gris »  $\Gamma_{nr} \sim \Gamma_{rad}$  d’efficacité quantique faible mais non nulle (fig. 1.2(a)).
- A puissance d’excitation élevée, les nanostructures semiconductrices peuvent atteindre des niveaux d’excitation à plusieurs paires électron-trou (**multiexcitons**). La recombinaison radiative du biexciton à l’exciton se manifeste alors (i) par une courbe de déclin non exponentielle, avec une composante plus lente correspondant à l’émission excitonique et une composante plus rapide correspondant aux multiexcitons, (ii) par un dégroupement incomplet (deux photons peuvent être émis presque en même temps par cascade de photons : biexciton puis exciton) et (iii) par une courbe de saturation différente. Ce n’est pas le cas pour les nanocristaux de CdSe/ZnS de quelques nanomètres car les multiexcitons se recombinaient

préférentiellement de façon non radiative par effet Auger, si bien qu'il n'y a pas d'émission biexcitonique. Le cas de nanocristaux de CdSe/CdS est plus complexe, avec une différence entre états brillant et gris [96].

- La distribution angulaire d'émission (diagramme de rayonnement) ne correspond pas à celle d'un dipôle linéaire (« **dipôle 1D** ») mais à une somme incohérente des émissions de deux dipôles linéaires orthogonaux (« **dipôle 2D** ») - ce qui est aussi le cas pour certains centres colorés [100] ou molécules comme le benzène [94]. Ceci a été montré expérimentalement par des mesures de polarisation d'émission en 1999 [97, 98] puis par des comparaisons entre le diagramme de rayonnement et le temps de vie près d'une interface [24]. Un calcul de la structure fine du niveau émetteur réalisé en 1996 [99], en incluant l'ellipticité du nanocristal, sa structure cristalline hexagonale et le terme d'interaction d'échange de la paire électron-trou, rend bien compte de cette dégénérescence du niveau émetteur.
- Enfin, la diminution du temps de vie à basse température (quelques centaines de ns à 4 K) [78] indique la présence d'un **niveau métastable de transition interdite** quelques meV en-dessous du niveau émetteur de transition permise. La courbe  $\Gamma(T)$  est bien décrite quantitativement par un système à 3 niveaux (fondamental, excité émetteur et excité métastable) [88] comme illustré sur la figure 1.2(b). La présence de ce niveau métastable est elle aussi bien décrite par le modèle de structure fine de la référence [99].

*Les nanocristaux se comportent donc, dans une bonne approximation, comme des systèmes à deux niveaux. Il faudra cependant se méfier d'un rôle éventuel du scintillement ou des multiexcitons dans les courbes de déclin mesurées (ce sera discuté explicitement au chapitre 5), et prendre en compte la structure dégénérée « 2D » dans le calcul théorique de l'effet Purcell (chap. 3, 4, 7), du diagramme de rayonnement (chap. 4, 7, 6) ou de la polarisation d'émission (chap. 6).*



# Chapitre 2

## Cavités de cristaux photoniques

Un cristal photonique [102, 103, 216] est un milieu dont la constante diélectrique présente une périodicité à l'échelle de la longueur d'onde. On montre, par analogie avec les bandes électroniques du solide cristallin, que les modes photoniques libres de se propager dans un tel milieu constituent des bandes photoniques, qui peuvent être séparées par des bandes interdites. Ainsi que proposée par Eli Yablonovitch dans son article de 1987 [216], la bande interdite est donc une gamme de longueurs d'onde pour lesquelles la densité d'états photoniques disponibles est nulle, l'émission dans cette gamme de longueurs d'onde sera donc totalement inhibée d'après la règle d'or de Fermi (c'est-à-dire que le temps de déclin tend vers une valeur infinie). Si par ailleurs un défaut est introduit dans la structuration périodique du milieu, jouant un rôle analogue à celui d'une impureté dans la structure de bandes électronique du cristal, un mode optique localisé (mode de cavité) sera permis à l'intérieur de la bande interdite ; à la longueur d'onde de ce mode de cavité, la densité d'états photoniques sera d'autant plus élevée que le facteur de qualité sera grand, et l'émission lumineuse pourra être exaltée.

De premiers cristaux photoniques ont été réalisés par Eli Yablonovitch dans le domaine des micro-ondes [132]. Les domaines visible ou infrarouge proche sont par contre beaucoup moins accessibles en raison de la grande difficulté de fabriquer des structures périodiques tridimensionnelles à l'échelle de la centaine de nanomètres (le recours à l'auto-organisation présente une alternative intéressante et sera discuté dans le chapitre 3).

Des études beaucoup plus nombreuses ont donc porté sur la fabrication de cristaux photoniques en deux dimensions constitués d'une couche d'un matériau diélectrique de fort indice (guide d'ondes plan) dans laquelle est gravé par lithographie électronique un réseau périodique de trous. L'épaisseur de la couche considérée est limitée par la profondeur des trous qui peuvent être gravés par lithographie à quelques centaines de nanomètres. Les structures ainsi fabriquées seront donc sensiblement différentes des cristaux photoniques idéaux (infinis dans la direction verticale), et les fuites dans la direction verticale sont un problème crucial pour le confinement de la lumière.

Je décris dans ce chapitre la fabrication et la caractérisation de cavités de cristaux photoniques présentant des modes résonants entre 700 et 800 nm, étudiées pendant les

thèses de Céline Vion (2006-2009) [30] et Amaury Avoine (2008-2011) [29] dans la perspective d'un couplage à des nanocristaux. Les résonances observées expérimentalement sont comparées à des calculs théoriques de différences finies dans le domaine temporel (FDTD).

- La première partie présente la structure des échantillons et leur caractérisation par AFM.
- La deuxième partie introduit le protocole de caractérisation par diffusion de la lumière blanche mis en place dans l'équipe, et compare les modes résonants observés aux résultats de simulations par FDTD.
- La troisième partie utilise ce protocole pour caractériser le rôle des paramètres géométriques sur les propriétés des modes optiques de cavité et analyse la possibilité d'ajuster ces modes.

## 2.1 Structure des échantillons

Des **échantillons de cristaux photoniques** ont été fabriqués par lithographie électronique au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) par Olivier Gauthier-Lafaye et Sophie Bonnefont. Il s'agit de réseaux triangulaires de trous dans une couche de nitrure de silicium (sur un substrat de silicium) (fig. 2.1(a)). Le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est choisi pour sa faible absorption dans le domaine visible (partie imaginaire de l'indice inférieure à  $10^{-3}$  au-dessus de 530 nm) et son indice optique relativement élevé (2,1 à 700-800 nm) favorisant le guidage dans le plan. Le réseau triangulaire présente une bande interdite dans toutes les directions de propagation du plan pour les ondes transverses électriques.

Les paramètres géométriques de ces échantillons ont été optimisés par des calculs théoriques réalisés à l'INSP [30] : épaisseur de nitrure de silicium de 280 nm, période du réseau  $a = 345$  nm créant une bande interdite dans le domaine spectral voulu, rayon  $r_0$  des trous sur la période de l'ordre de 0,35 $a$  afin de maximiser la largeur de la bande interdite.

La **cavité optique** est une cavité de type L3 (lacune de 3 trous), modifiée de la façon proposée par Susumu Noda [105] : les trous sur les bords longitudinaux de la cavité sont choisis de rayon  $r_1 < r_0$  et écartés d'un décalage  $s$  (fig. 2.1(a)). Ceci permet un confinement plus doux de la lumière, ce qui aboutit à minimiser les pertes par rayonnement hors de la couche guidante [105]. Par FDTD, nous avons calculé des facteurs de qualité de l'ordre de 100, atteignant 900 pour une cavité optimisée [30] - le facteur de qualité  $Q$  étant défini comme le rapport de la longueur d'onde du mode sur sa largeur spectrale.

Les échantillons ont été caractérisés par AFM à l'INSP en collaboration avec Emmanuelle Lacaze (fig. 2.1(c)). La rugosité de surface est toujours inférieure à 2 nm. La période  $a$  et le décalage  $s$  ont pu être mesurés avec une précision de l'ordre de 1 nm. Par contre, compte-tenu des dimensions de la pointe AFM (fig. 2.1(b)), il n'est pas possible de connaître en profondeur le profil exact des trous (les profils visibles sur la

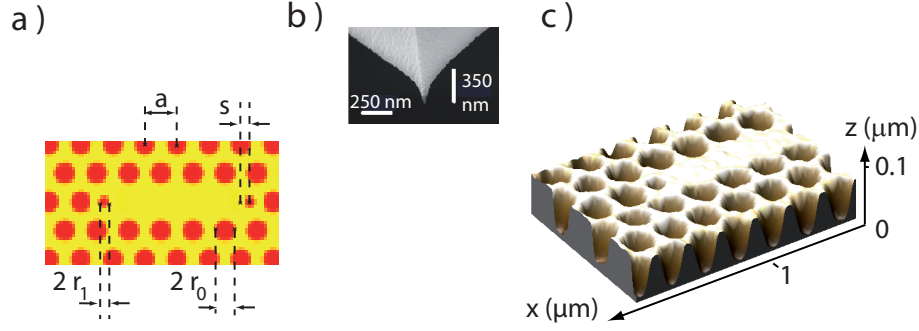


FIGURE 2.1 — (a) Schéma de la géométrie des cavités de cristaux photoniques fabriquées. (b) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une pointe AFM (image réalisée au CEMES-CNRS par E. Daran du LAAS). (c) Image par AFM d'une cavité de cristal photonique (réalisée en collaboration avec E. Lacaze, INSP).

figure 2.1(c) sont probablement convolués par la forme de la pointe). La profondeur des trous n'est donc pas connue et leur rayon ( $r_0$  ou  $r_1$ ) est vraisemblablement surestimé du rayon de courbure de la pointe (10-20 nm sur la figure 2.1(b)).

## 2.2 Caractérisation par spectroscopie de diffusion

### 2.2.1 Etat de l'art des méthodes de caractérisation

Pour la caractérisation d'une cavité de cristal photonique, c'est-à-dire en particulier la longueur d'onde et le facteur de qualité (rapport de la longueur d'onde sur la largeur spectrale à mi-hauteur) de ses modes résonants, différentes méthodes de spectroscopie ont été utilisées dans la littérature.

Une première catégorie de méthodes fait appel à une **source fluorescente insérée dans la cavité** pendant la fabrication (puits quantiques [106–110], nanocristaux dopés [117], boîtes quantiques [111–115]) ou déposée sur l'échantillon a posteriori (molécules de colorant [120, 121], nanocristaux [118–120]).

Une deuxième méthode consiste à mesurer la **transmission d'un guide** (lacune d'une ligne de trous) situé à proximité de la cavité [105, 122–124].

Dans la perspective d'un couplage ultérieur de la cavité à un nanocristal, ces deux méthodes présentent l'inconvénient d'introduire une modification irréversible de la cavité.

Il est par ailleurs possible de s'appuyer sur le spectre de **fluorescence intrinsèque** à l'échantillon (fluorescence non intentionnelle des défauts du matériau constituant le cristal photonique) [121, 125, 126] ; nous avons cependant constaté que cette mesure, bien que réalisable, nécessite une puissance d'excitation élevée qui photoblanchit l'échantillon et semble le dégrader.

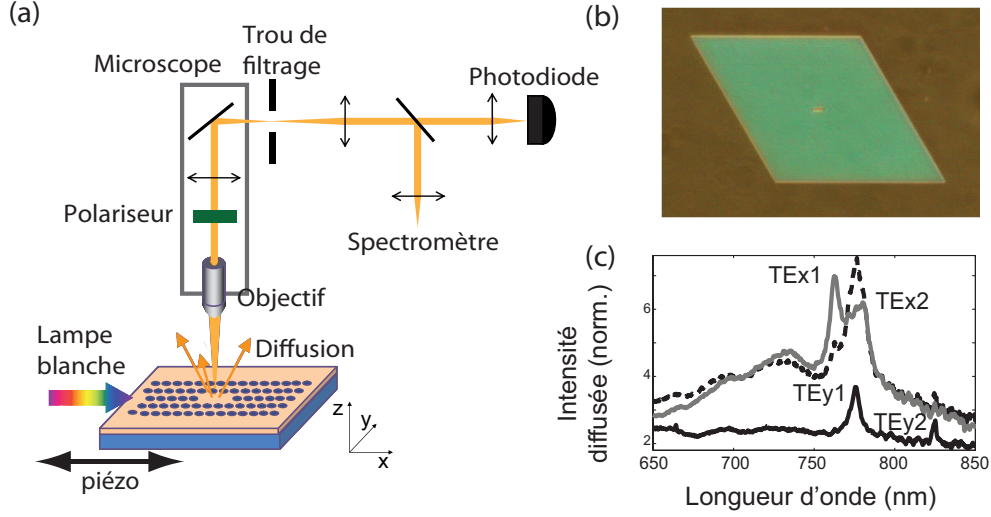


FIGURE 2.2 – (a) Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie de diffusion (et définition des axes  $x$  et  $y$ ). (b) Image photographique de l'échantillon en diffusion de lumière blanche. (c) Spectres normalisés de diffusion de la cavité en polarisations  $x$  (gris) et  $y$  (noir) et non polarisé (pointillés) (paramètres mesurés par AFM pour cette cavité :  $a = 345$  nm,  $r_0 = 120$  nm,  $r_1 = 100$  nm, and  $s = 0$ ) (résultats publiés dans [15]).

La méthode la plus adaptée à notre situation consiste à réaliser par microscopie un spectre de transmission ou de réflexion de la cavité, en illuminant selon une polarisation donnée et en **détectant selon la polarisation orthogonale** [127–130]. Il faut que les polarisations d'illumination/détection soient à  $45/135^\circ$  des axes propres de la cavité ( $x$  et  $y$  sur la figure 2.1) pour qu'un mode de cavité diffuse la lumière de l'une vers l'autre polarisation. Cette méthode ne permet donc pas de distinguer si un mode est de polarisation  $x$  ou  $y$ .

### 2.2.2 Mise en place du protocole

Nous avons donc mis en place la méthode originale suivante (fig. 2.2(a)) : un faisceau de lumière blanche est injecté par la tranche de l'échantillon ; la lumière diffusée par la cavité est collectée par un objectif de microscope, une zone de  $1,5 \mu\text{m}$  sur l'échantillon est sélectionnée par un diaphragme placé dans le plan focal image, et le faisceau est injecté dans la fibre d'un spectromètre (une photodiode et des cales piézo-électriques sont aussi utilisés afin de cartographier l'échantillon et de repérer la cavité).

La figure 2.2(b) montre l'image en **diffusion de lumière blanche** de l'échantillon : la cavité apparaît au milieu comme une zone de diffusion plus intense, tandis que la zone de cristal photonique apparaît comme un losange bleuté (cette couleur ne correspond pas à un effet de cristal photonique ; nous l'attribuons plutôt à la diffusion par le motif, plus importante aux basses longueurs d'onde).

Le spectre de la lumière diffusée par la cavité est normalisé par le spectre de la

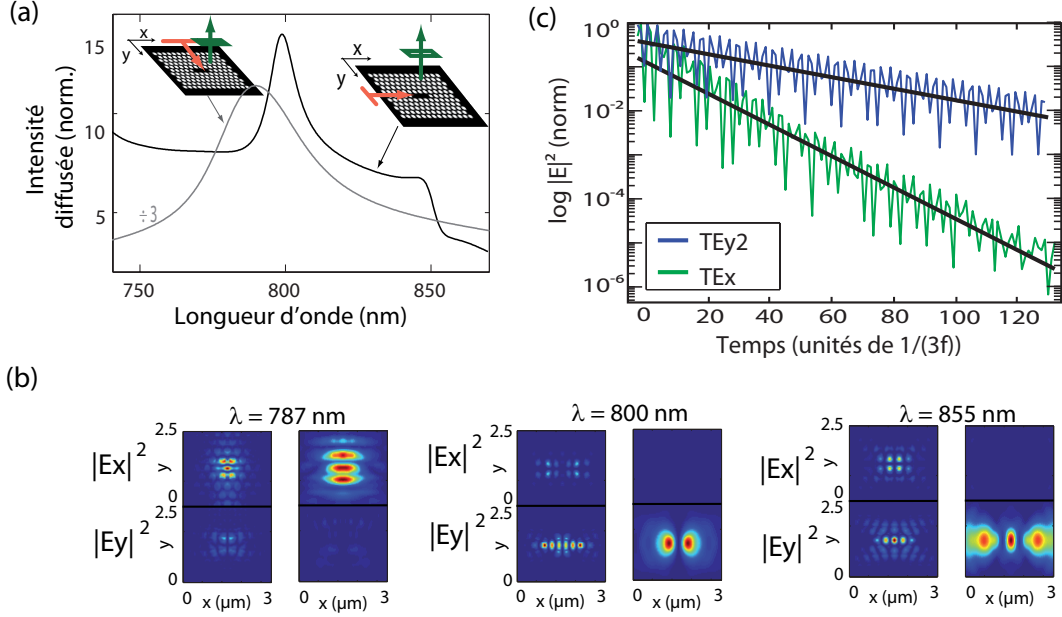


FIGURE 2.3 – Résultat des simulations par FDTD. (a) Spectres de diffusion en polarisations  $x$  (gris) ou  $y$  (noir), mesurés 200 nm au-dessus de la cavité pour des paramètres  $r_0 = 120$  nm,  $r_1 = 100$  nm,  $s = 0$ . (b) Cartographie du champ électrique diffusé, pour les composantes  $E_x$  et  $E_y$ , (à gauche) dans le plan de la cavité et (à droite) 600 nm au-dessus de la cavité pour les 3 modes résonants, pour les mêmes paramètres  $r_0$ ,  $r_1$  et  $s$ , (c) courbes de déclin du champ électrique diffusé pour le mode TEy2 à 855 nm (bleu) et pour le mode TEx à 787 nm (vert), ici pour  $r_0 = r_1 = 130$  nm,  $s = 0$ . Pour les figures (a) à (c), la profondeur des trous est de 350 nm, les indices du nitrure de silicium et du substrat resp. de 2,1 et 1,46, l'épaisseur du nitrure de silicium de 280 nm, la période  $a = 345$  nm, la résolution de 25 nm et il y a 5 rangées de trous de part et d'autre de la cavité [15].

lumière diffusée sur une zone non gravée de l'échantillon et tracé sur la figure 2.2(c). Par l'introduction d'un polariseur, nous pouvons distinguer les modes de polarisations  $x$  (suivant le grand axe de la cavité - courbe grise) et  $y$  (petit axe - courbe noire), ce qui fait mieux ressortir les **modes résonants** : ici, deux modes de polarisation  $y$  à 776 et 825 nm et deux modes proches de polarisation  $x$  à 763 et 780 nm.

Les **facteurs de qualité** mesurés sont resp. de 140, 280, 80 et 40 (avec une incertitude de l'ordre de 20 % puisque la résolution spectrale est de 1 nm et qu'un facteur de qualité de 150 correspond à une largeur spectrale typique de 5 nm).

Les références [121, 125] obtiennent le même nombre de modes pour des cavités L3 similaires, avec des facteurs de qualité de 200-300 et jusqu'à 1600 (ces facteurs de qualité sont plus importants grâce à l'utilisation de guides d'onde membranaires, offrant un meilleur confinement).

### 2.2.3 Simulations

Nous avons comparé ces mesures aux résultats de calculs numériques (Finite Difference Time Domain - FDTD) réalisés à l'aide du logiciel Meep [131]. Une source lumineuse blanche rectangulaire est simulée d'un côté ou de l'autre de la cavité afin d'exciter les modes de polarisation  $x$  ou  $y$  de la cavité.

Les spectres de diffusion (fig. 2.3(a)) présentent des pics correspondant aux **modes résonants**. On vérifie que les modes excités sont bien **polarisés** soit suivant  $x$  soit suivant  $y$ , puisque (fig. 2.3(b), 3 images de droite), dans le champ lointain rayonné (considéré à 600 nm au-dessus de la cavité), la composante soit  $E_x$  soit  $E_y$  domine très largement (N.B. ce n'est pas nécessairement le cas du champ *dans* la cavité - tracé sur la fig. 2.3(b) dans les 3 images de gauche - puisqu'il s'agit du champ proche et non du champ rayonné). Nous trouvons, pour la polarisation  $y$ , deux modes à 800 et 855 nm, et, pour la polarisation  $x$ , un mode à 787 nm.

Pour chaque mode, en calculant le déclin du champ électrique après extinction d'une source à la longueur d'onde du mode (fig. 2.3(c)), on peut déterminer le **facteur de qualité** (c'est le nombre de périodes pour une baisse de  $|\vec{E}|^2$  de  $e^{2\pi}$ ). Nous calculons pour les deux modes de polarisation  $y$  à 800 et 855 nm des facteurs de qualité de 70 et 90. Pour le mode de polarisation  $x$ , le facteur de qualité calculé est de l'ordre de 20 ; on montre [29] qu'il s'agit en fait de deux modes très proches, correspondant donc aux modes TEx1 et TEx2 expérimentaux.

Finalement, les calculs numériques sont donc en bon **accord avec les résultats expérimentaux** (même nombre de modes, modes  $y$  de facteurs de qualité plus élevés, modes  $x$  proches et de moins bons facteurs de qualité), aux deux points suivants près :

- D'une part, les modes théoriques présentent un décalage systématique de 25 nm ; il en sera de même pour les autres cavités décrites dans la section suivante. Ce décalage peut être attribué à l'incertitude sur la mesure du rayon des trous : ainsi, une surestimation de  $r_0$  de 10 nm (liée à un rayon de courbure de 10 nm de la pointe AFM) mènerait à une surestimation de 25 nm de la longueur d'onde des modes.
- Par ailleurs, les facteurs de qualité expérimentaux sont meilleurs que les facteurs de qualité simulés. Ceci peut provenir d'une prise en compte insuffisante de la géométrie réelle des trous dans les simulations, puisque la caractérisation AFM n'a permis de caractériser ni leur profondeur ni leur verticalité. Ces quantités ne seraient accessibles qu'a posteriori, par une analyse destructive comme la MEB sur une coupe réalisée par un faisceau d'ions.

*La méthode ainsi établie est donc adaptée pour caractériser les propriétés spectrales et de polarisation des modes résonants de nos cavités de cristaux photoniques. Elle est utilisée dans la partie suivante pour étudier les variations de ces propriétés en fonction de la géométrie de la cavité.*

## 2.3 Influence des paramètres géométriques de la cavité

Nous avons caractérisé plusieurs cavités fabriquées avec des valeurs différentes des paramètres  $r_0$ ,  $r_1$  et  $s$ . Par des méthodes de caractérisation différentes, des études similaires ont été réalisées dans les domaines infrarouge [105, 111, 112, 117, 122] ou visible [110, 120, 121].

La figure 2.4 compare les spectres pour **trois valeurs du rayon  $r_0$  des trous** pour les modes de polarisation  $y$ . Les positions des modes (a) expérimentaux et (b) théoriques sont en bon accord, avec le décalage systématique de 25 nm mentionné dans la section précédente.

Chaque mode expérimental peut donc être assigné à un mode théorique, pour lequel nous traçons sur la figure 2.4(b) la distribution de champ dans la cavité. Les pics nommés a, d, e correspondent à un mode pair à trois lobes, tandis que les modes b et c correspondent à un mode impair à 6 lobes.

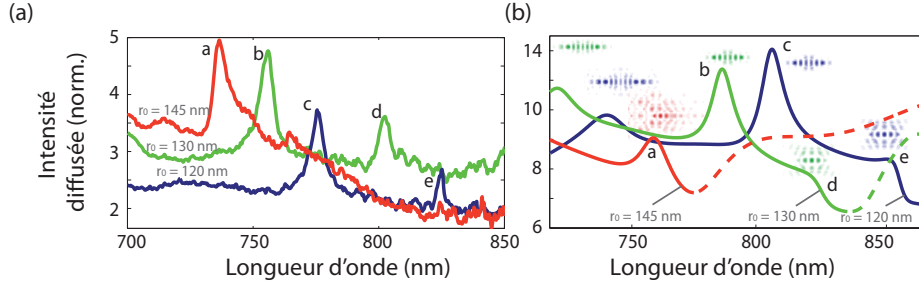


FIGURE 2.4 – Spectres de polarisation  $y$  (a) mesurés et (b) simulés pour  $a = 345$  nm,  $s = 0$ , et des rayons de trous  $r_0$  différents :  $r_0 = 120$  nm,  $r_1 = 85$  nm (bleu) ;  $r_0 = 130$  nm,  $r_1 = 100$  nm (vert) ; et  $r_0 = 145$  nm,  $r_1 = 105$  nm (rouge) (les trous en bord de cavité, bien que de rayon nominal  $r_1$  identique, sont finalement plus petits quand  $r_0$  est plus petit à cause de contraintes plus fortes) [15].

La figure 2.5 rassemble les longueurs d'onde et facteurs de qualité des modes de polarisation  $x$  et  $y$ , **en fonction de  $r_0$ ,  $r_1$  et  $s$** , obtenus expérimentalement et théoriquement. Les résultats expérimentaux sont toujours en accord qualitatif raisonnable avec les calculs théoriques (avec les deux réserves exprimées dans la partie précédente), avec cependant de fortes variations d'une cavité à l'autre pour le facteur de qualité, liées aux imperfections de fabrication ou aux erreurs de mesure.

La longueur d'onde des modes varie fortement en fonction de  $r_0$  pour les deux polarisations (de 50-100 nm pour  $r_0$  variant de 120 à 145 nm), en raison du décalage de la bande interdite avec  $r_0$ . Elle varie plus modérément en fonction de  $r_1$  et  $s$  pour la polarisation  $y$  (de 10 nm vers le rouge pour  $r_1$  variant de 110 à 90 nm ou pour  $s$  variant de 0 à 50 nm), dans la mesure où une diminution de  $r_1$  ou une augmentation de  $s$  augmente un peu les dimensions de la cavité donc diminue le confinement. Nous ne mesurons ni ne calculons aucun effet de  $r_1$  et  $s$  sur la position des modes de polarisation

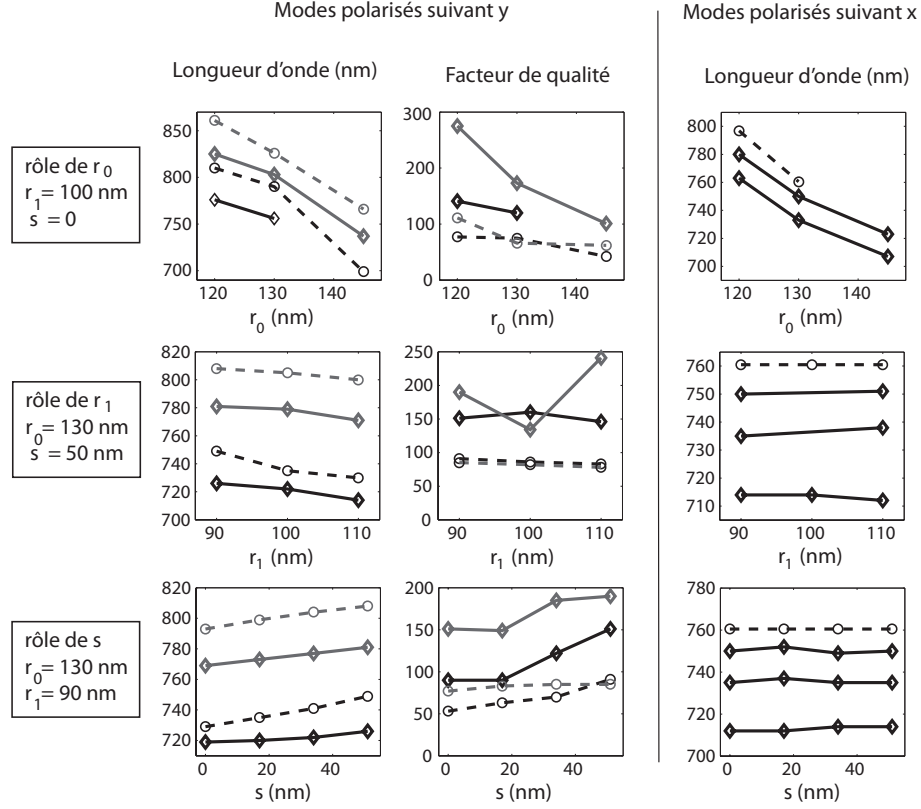


FIGURE 2.5 – Position et facteurs de qualités, expérimentaux (traits pleins) et simulés (traits pointillés), pour différentes cavités de paramètres  $r_0$ ,  $r_1$  ou  $s$  différents mesurés par AFM. Les facteurs de qualité des modes de polarisation  $x$  ne sont pas rapportés car trop bas pour être définis précisément [15].

$x$ , ce qui peut s'expliquer par le fait que ces modes sont davantage confinés dans le sens  $y$  (fig. 2.3(b)) et ne subissent pas l'effet d'une modification de la taille de la cavité suivant  $x$ .

Le facteur de qualité, lui, augmente quand  $r_0$  diminue et quand  $s$  augmente - ce dernier point étant précisément la raison pour laquelle Noda a proposé d'introduire ce décalage  $s$  des trous.

*Nous pouvons donc conclure sur les moyens d'accorder les propriétés d'une cavité en ce qui concerne les modes de polarisation  $y$  (les modes de polarisation  $x$  ne présentant pas des facteurs de qualité intéressants) : les rapports  $r_0/a$  et  $s/a$  doivent être choisis de façon à maximiser le facteur de qualité, tandis que la période  $a$  permet de larges variations de la longueur d'onde du mode, et que  $r_1$  peut être utilisé pour des variations plus fines.*



## Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, j'ai décrit des études sur des cavités optiques à 700-800 nm constituées de lacunes dans des cristaux photoniques à deux dimensions fabriquées en collaboration avec Olivier Gauthier-Lafaye et Sophie Bonnefont au LAAS. Nous avons mis en place un protocole de caractérisation reposant sur l'analyse spectrale de la lumière blanche diffusée par la cavité. Ce protocole est bien adapté pour une étude non destructive résolue en polarisation de la cavité.

Plusieurs modes résonants, polarisés suivant les petit et grand axes de la cavité, ont été mis en évidence. Nos simulations sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux, malgré certaines erreurs systématiques (décalage vers le rouge, sous-estimation du facteur de qualité) liées aux incertitudes de la caractérisation des échantillons par AFM.

Le rôle de la taille des trous ainsi que de la taille et de la position des trous en bord de cavité a été étudié expérimentalement et théoriquement. Nous avons montré la possibilité d'accorder la longueur d'onde des modes et d'optimiser leur facteur de qualité.

Les meilleurs facteurs de qualité obtenus pour nos cavités de nitrure de silicium sont de l'ordre de 200-300. Ils sont très loin des facteurs record de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  obtenus pour les cavités dans l'infrarouge et notamment dans le domaine télécom [122]. Par contre, dans le domaine visible, les meilleurs facteurs de qualité rapportés sont de quelques milliers, en raison notamment du manque de matériaux de fort indice : avec SiN, des modes de 550 à 800 nm et de facteur de qualité atteignant 1500 ont été rapportés [121] ; des recherches présentes portent sur la fabrication de cristaux photoniques de GaN (indice 2,5-2,6) et des modes à 400-500 nm ont été obtenus [109, 110], et jusqu'à 380 nm avec un facteur de qualité de 2400 [115].

Des facteurs de qualité de quelques centaines sont suffisants pour observer un effet sur le spectre d'émission d'un ensemble de nanocristaux déposés sur la cavité, comme le montrent les références [118–120]. Nos efforts préliminaires dans ce sens ont été infructueux en raison de difficultés pratiques pour le dépôt des nanocristaux (agrégats, obstruction des trous du cristal photonique par les nanocristaux etc). Nous avons envisagé de recourir à des cristaux photoniques membranaires, de sorte que les nanocristaux s'accumulent sous la membrane et non dans les trous, ce qui permettrait par ailleurs d'améliorer le facteur de qualité des modes résonants (les facteurs de quelques milliers mesurés dans le domaine visible concernaient toujours des membranes). Une autre solution serait d'intégrer la couche de nanocristaux directement dans le guide d'onde plan (dans un sandwich de nitrure de silicium) avant la gravure des trous. Nous avons finalement interrompu ces travaux en 2011, à la fin de la thèse d'Amaury Avoine, suite au départ en retraite anticipé de Sophie Bonnefont qui ne permettait plus à l'équipe du LAAS de poursuivre la collaboration.

Concernant le couplage d'un nanocristal individuel à une cavité de cristal photonique, le facteur de Purcell théorique est par exemple de 30 pour une cavité L3 de

facteur de qualité 500, mais en pratique la modification du taux de déclin obtenue sera plus faible en raison du positionnement spatial non optimal du nanocristal (l'accord spectral est sans doute moins difficile à obtenir, pour une telle cavité de facteur de qualité modeste). Le contrôle déterministe de l'accord spatial entre un émetteur et une structure photonique est une question délicate. Pour le positionnement d'un nanocristal, plusieurs méthodes existent (manipulation par AFM, nanoxérographie....) mais peu de réalisations expérimentales, pour les nanocristaux comme pour les nanodiamants de centres colorés, ont été rapportées en raison de la petite taille des émetteurs (voir chap. 7). Des résultats plus prometteurs seront décrits aux chapitres 5 et 7 par l'application de la photolithographie "in situ" pour le couplage à des structures de symétrie cylindrique (disques métalliques, micropiliers).

## Chapitre 3

# Emission de nanocristaux couplés à des cristaux photoniques 3D : opales artificielles

Le cristal photonique, tel que proposé par Yablonovitch pour démontrer l'inhibition totale de l'émission spontanée, présente une structuration tridimensionnelle. Un tel milieu a pu être fabriqué dans le domaine des micro-ondes [132], mais la reproduction de ces expériences dans le domaine visible s'est heurtée à des difficultés technologiques importantes. En déposant et gravant (par lithographie optique ou électronique) le motif couche par couche [133], il a été possible de créer des cristaux photoniques tridimensionnels avec une bande stoppante à une longueur d'onde de  $12\text{ }\mu\text{m}$  [134], puis  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  [135] et  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  [136, 137]. L'épaisseur du cristal photonique est alors limitée à quelques couches. D'autres auteurs ont utilisé la lithographie holographique pour fabriquer des cristaux photoniques dans le domaine visible [138, 139] ainsi que la gravure par faisceau d'ions focalisé (FIB) ou la photolithographie par absorption à deux photons dans le domaine infrarouge [140]. Plus récemment, l'équipe de Willem Vos a démontré une bande interdite centrée en  $1,7\text{ }\mu\text{m}$  pour deux directions de propagation orthogonales et pour toute polarisation [141], tandis que l'équipe de Y. Arakawa fabriquait des boîtes quantiques en cavité (d'un facteur de qualité de 13000) dans un cristal 3D en empilant par micromanipulation des couches successives obtenues par lithographie électronique [142].

La nature fournit par ailleurs plusieurs exemples de structures photoniques, dont la structuration nanométrique en 3D se manifeste notamment par des reflets colorés dont la longueur d'onde dépend de l'angle d'observation (iridescence). Dans le domaine vivant, de tels effets sont responsables des couleurs de certains animaux, par exemple certains papillons [143]. Dans le domaine minéral, les opales sont des pierres semi-précieuses iridescentes constituées de billes de silice de quelques centaines de nanomètres empilées de façon périodique. Il est possible, par des procédés d'auto-organisation, de fabriquer des opales artificielles de bonne qualité structurale, ce qui en fait une alternative intéressante à la fabrication de cristaux photoniques par lithographie. Malgré une moins grande versatilité dans le choix du motif périodique et des effets photoniques plus limités, la plupart des études expérimentales rapportées sur des cristaux photo-

niques tridimensionnels concerne des opales artificielles. En particulier, la fluorescence de molécules ou de nanocristaux dans une opale a fait l'objet depuis 1990 de nombreux travaux, jusqu'à 2007-2009 où l'effet Purcell dans une opale a pu être démontré sans ambiguïté par plusieurs équipes dont la nôtre, comme le décrira la fin de ce chapitre.

Ce chapitre résume les travaux sur les propriétés optiques d'opales artificielles de silice et leur couplage à des nanocristaux réalisés à l'INSP pendant les thèses de Céline Vion (2006-2009) [30], d'Amaury Avoine (2008-2011) [29] et d'Hugo Frédéricich (2009-2012) [28] :

- La première partie présente les différentes méthodes de synthèse des opales et les propriétés structurales associées à chaque méthode.
- La deuxième partie concerne la caractérisation et la modélisation des propriétés optiques des opales.
- La troisième partie met en évidence un effet Purcell sur un ensemble de nanocristaux infiltrés dans une opale.

### 3.1 Synthèse et propriétés structurales

Les opales sont connues depuis l'Antiquité pour leurs propriétés d'iridescence. De premières études optiques ont été réalisées par Baier en 1932 [144] puis par Raman en 1953 [145], ce dernier attribuant l'iridescence à un empilement périodique de couches de deux silices de compositions et d'indices différents. C'est en 1964 que l'étude des opales par microscopie électronique révèle leur structure tridimensionnelle [146].

La **synthèse de billes de silice** de taille nanométrique a ensuite été possible par procédés sol-gel [147] (fig. 3.1(a)) et la **fabrication d'opales artificielles par sédimentation** de billes de silice pendant quelques mois a été développée dans les années 1980 [148]. Différentes études optiques, motivées notamment par l'apparition de la notion de cristal photonique, ont porté sur les opales [149, 150] ainsi que sur des assemblages auto-organisés de suspensions de billes [151–153], ces dernières structures étant cependant difficiles à manipuler du fait de leur état liquide.

Les études par MEB des opales obtenues par sédimentation montrent un bon ordre tridimensionnel et suggèrent une structure cubique à faces centrées [149]. Cependant, les images par MEB ou AFM de leur surface révèlent qu'elles sont constituées d'une juxtaposition de domaines de quelques dizaines de microns [154], orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres (fig. 3.1(b), trait pointillé).

Différentes techniques ont été par la suite proposées afin d'améliorer l'ordre cristallin des opales et de limiter la durée de leur fabrication (voir les revues sur les opales des ref. [155–157]). En 1999, Jiang et al. [158] ont utilisé l'auto-organisation des billes déposées au niveau du ménisque pendant l'évaporation (fig. 3.1(c)) afin de déposer une opale sur un substrat plongé dans une solution de billes. Cette méthode a été ensuite améliorée par l'ajout d'un gradient de température (plaque chauffante sous le bécher) [159]. Un intérêt de cette méthode dite « de **convection** » (ou de « dépôt vertical ») est la possibilité de

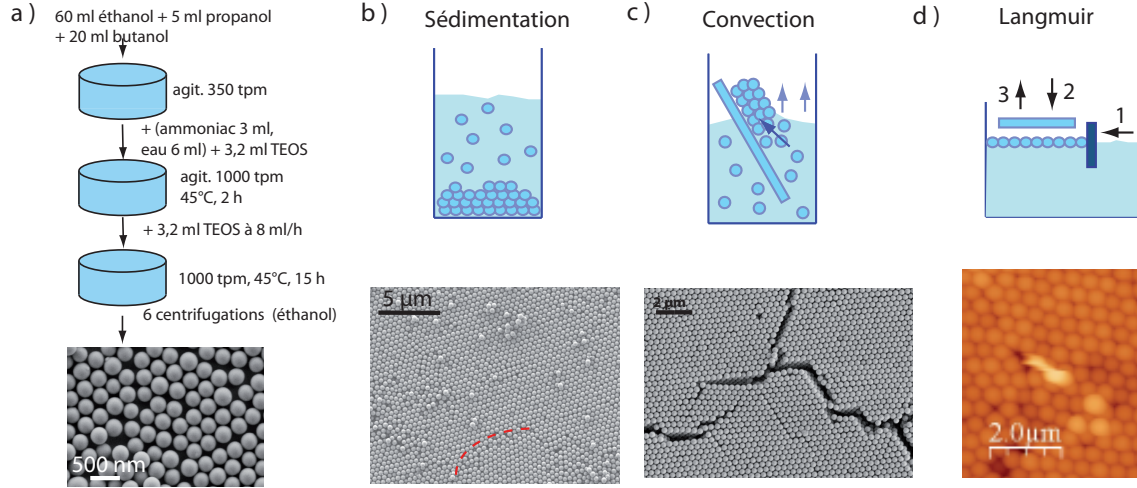


FIGURE 3.1 – Un aperçu des travaux à l'INSP sur la fabrication d'opales artificielles (thèse de Phan Ngoc Hong sous la direction de Catherine Schwob) : (a) une procédure de synthèse de billes silice développée à l'INSP, adaptée de la méthode de Stöber [147], et l'image de MEB des billes obtenues (taille 377 nm, dispersion 7 %). (b) Image par MEB d'une opale obtenue par sédimentation, réalisée par A. Redkin (IMTHPM, Chernogolovka, Russie - collaboration A. Gruzintsev). Le trait pointillé indique la limite entre deux domaines d'orientations différentes. (c) Image (centrée sur un défaut) par MEB d'une opale obtenue par la méthode convective par Pham Thu Nga (IMS, Hanoï). On observe que l'orientation du réseau est la même de part et d'autre du défaut. (d) Image AFM d'une opale obtenue par la méthode de Langmuir-Schaeffer inverse (collaboration M. Goldmann et M.-C. Fauré, INSP ; publié dans [5]).

contrôler, via la concentration de billes ou les paramètres de dépôt, l'épaisseur de l'opale [160].

Jiang et al. ont montré que, malgré la présence de craquelures (vraisemblablement apparues pendant le séchage de l'opale) sur des échelles de quelques dizaines de microns [161], l'orientation du réseau cristallin est la même sur toute la surface de l'opale [158]. Les billes s'organisent principalement en un réseau cubique à faces centrées, ce qui a été attribué aux particularités de l'écoulement du solvant au niveau du ménisque [162, 163]. Cependant, l'étude de la structure tridimensionnelle de l'opale par diffraction de rayons X résolue au microradian [164] ou par microscopie de rayons X [165] révèle qu'elle présente certains défauts planaires d'empilement. La structure de l'opale a été décrite par certains auteurs comme une juxtaposition de domaines jumeaux, symétriques les uns des autres [166].

Dans le cadre d'une collaboration avec A. Gruzintsev et A. Redkin (IMTHPM, Chernogolovka, Russie) d'une part, et avec Pham Thu Nga (IMS, Hanoï, Vietnam) d'autre part, nous avons travaillé avec des opales obtenues respectivement par sédimentation (fig. 3.1(b)) et par convection [167] (fig. 3.1(c)).

En 2001, la méthode de **Langmuir-Blodgett** a été appliquée au dépôt d'une monocouche auto-organisée de billes de silice [168] : les billes, fonctionnalisées de façon à

flotter en surface d'un solvant, sont comprimées et s'auto-organisent en réseau triangulaire (par domaines de 10-20  $\mu\text{m}$  d'orientations aléatoires [169]) ; la couche est alors transférée sur un substrat. En 2002 [169] puis 2003 [170], plusieurs couches de billes sont déposées les unes sur les autres en un empilement ordonné (voir revue [171]).

Un avantage de cette méthode est la possibilité de contrôler l'épaisseur de la structure à la monocouche près [172], permettant aussi de réaliser des hétérostructures [173, 174]. Cependant, les couches, bien qu'ordonnées, ne se déposent pas d'une façon périodique les unes sur les autres si bien qu'il n'y a pas d'ordre tri-dimensionnel [175], ce qui se manifeste par des propriétés optiques différentes (quasi-absence du pic secondaire de réflexion qui sera décrit plus bas [176]).

Afin d'insérer une couche de défaut au sein d'un réseau 3D, la solution retenue à l'INSP pour la thèse de Phan Ngoc Hong [27] sous la direction de Catherine Schwob, soutenue en avril 2013, est de combiner la méthode par convection pour déposer les opales et le dépôt, comme défaut, d'une couche de silice par pulvérisation [10] ou d'une couche de plus grosses billes par méthodes de Langmuir [5] (fig. 3.1(d)) pour obtenir un empilement opale - défaut - opales.

## 3.2 Propriétés optiques des opales

*La propagation de la lumière dans les opales a fait l'objet d'une abondante littérature, visant à modéliser les rôles de la structuration tridimensionnelle périodique du milieu et plus rarement du désordre. La partie 3.2.1 présentera un spectre de réflexion classique d'une opale et la partie 3.2.2 introduira les différents points de vue théoriques retenus dans la littérature. Les parties suivantes décriront nos travaux expérimentaux et théoriques sur les propriétés optiques des opales.*

### 3.2.1 Spectres de réflexion spéculaire

La caractérisation optique des opales se fait typiquement par **spectroscopie de transmission ou de réflexion résolue en angle**. Nous considérons principalement ici des mesures de réflexion (en configuration spéculaire  $\theta_r = \theta_i$ ), qui présentent l'intérêt de pouvoir s'appliquer à des opales minces obtenues par la méthode convective comme à des opales plus épaisses obtenues par sédimentation. Une première inspection d'une opale montre que la couleur de la lumière réfléchie dépend de l'angle d'observation (fig. 3.2(a)). Par un dispositif goniométrique constitué de deux fibres, l'une amenant un faisceau incident de lumière blanche, l'autre reliée à un spectromètre, pourvues d'un collimateur et montées sur deux bras motorisés, nous avons mesuré les spectres de réflexion à différents angles (avec une précision de  $1^\circ$  sur l'angle).

La figure 3.2(b) représente la structure cubique à faces centrées de l'opale ainsi que sa première zone de Brillouin. La réflexion sera sondée ici dans le plan  $(\Gamma KL)$ . La figure 3.2(c) montre le résultat obtenu pour une opale fabriquée par la méthode convective. On distingue un **pic principal** qui se déplace vers les basses longueurs d'onde à mesure que l'angle d'incidence augmente, et un **pic secondaire** plus petit (repéré par une

flèche) qui se déplace dans le sens opposé et qui est surtout marqué pour des angles d'incidence proches de  $48^\circ$  (encart). On observe, pour ces angles proches de  $48^\circ$ , un **anticroisement** entre les deux pics.

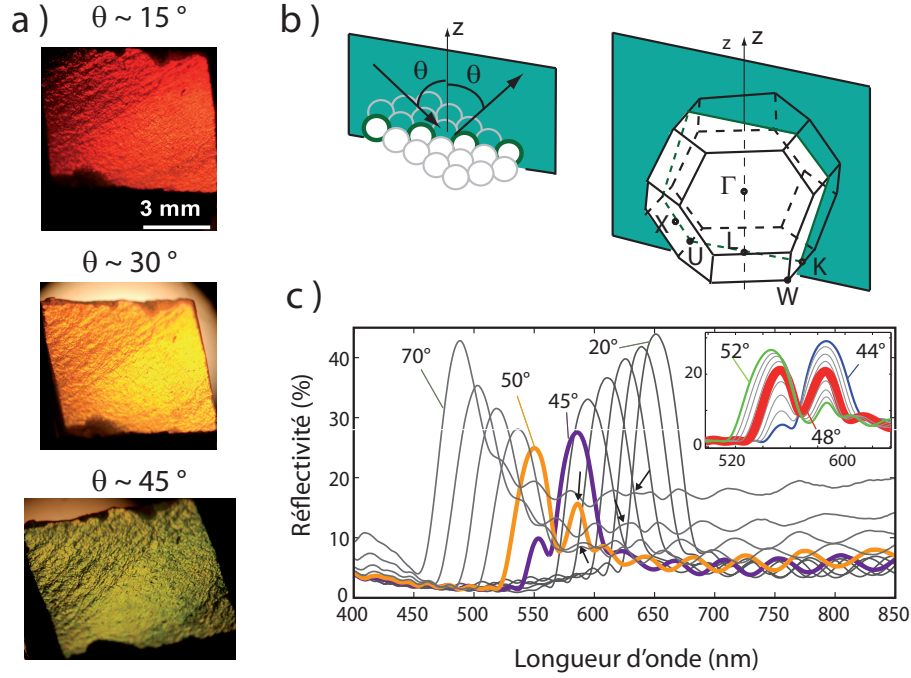


FIGURE 3.2 — (a) Une opale de billes de silice de 320 nm obtenue par sédimentation (A. Redkin, IMTHPM) éclairée par une source halogène et photographiée à plusieurs angles de réflexion spéculaire. (b) Schéma de la structure cubique à faces centrées de l'opale et de la géométrie d'observation, dans les espaces direct et réciproque. (c) Spectres de réflexion spéculaire mesurés sur une opale de billes de 330 nm obtenue par convection (Pham Thu Nga, IMS), par pas de  $5^\circ$  (encart : pas de  $1^\circ$ ). La position du pic secondaire est indiquée sur les spectres par une flèche ; dans l'encart, les pics principal et secondaire s'échangent au passage par l'angle  $48^\circ$  (publié dans [12]).

### 3.2.2 Etat de l'art sur la modélisation des opales

Les pics des spectres de réflexion des opales peuvent être interprétés, en termes de cristaux photoniques, comme l'absence de modes propagatifs dans le milieu (on retrouve, aux mêmes longueurs d'onde, des creux dans les spectres de transmission). Ils sont d'autant plus marqués que le contraste d'indice entre les billes et le milieu hôte est grand [177]. On appelle souvent **bande stoppante** (*stop band*) les longueurs d'onde non transmises *dans une direction donnée*, réservant le nom de bande interdite (*band gap*) pour les longueurs d'onde non transmises dans *toutes* les directions. Le fort décalage des pics de réflexion en fonction de l'angle d'incidence montre, comme le prévoient les calculs théoriques [178] que les opales de silice ne présentent pas de bande interdite.

La compréhension des cristaux photoniques peut recourir au formalisme développé pour la diffraction de rayons X. Pour qu'un faisceau optique incident soit diffracté (et

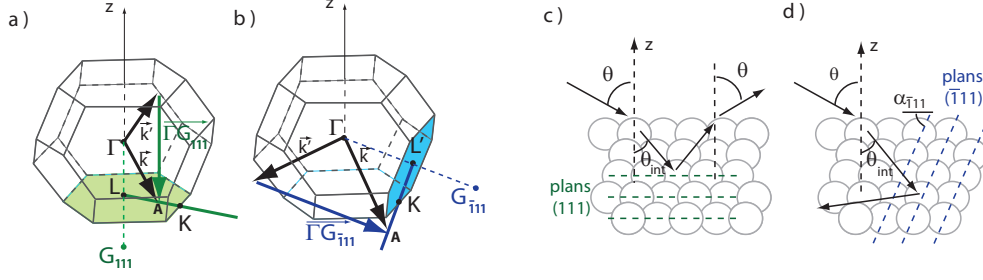


FIGURE 3.3 — Schémas des mécanismes d'interférences entre plans (111) (a-c) et  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  (b-d) : condition de Laue dans l'espace réciproque (a-b), approximation de Bragg (c-d). Les points  $\Gamma$ , K et L sont ceux définis usuellement pour le réseau réciproque de la maille cubique à faces centrées.

donc non-transmis) par un cristal photonique, la **relation d'accord de phase** entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (de vecteurs d'onde respectifs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ ) peut s'écrire (condition de Laue) :

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{\Gamma G}_{hkl} \quad (3.1)$$

où  $G_{hkl}$  est un point du réseau réciproque de coordonnées  $(hkl)$ . La condition d'élasticité  $||\vec{k}|| = ||\vec{k}'||$  impose l'expression géométrique de la condition de Laue : l'extrémité du vecteur  $\vec{k}$  doit être comprise dans le plan médiateur du segment  $[\vec{\Gamma G}_{hkl}]$ . C'est donc en des valeurs de  $\vec{k}$  appartenant à ces plans que l'on attend l'apparition de bandes stoppantes ; il s'agit notamment des faces de la première zone de Brillouin.

La condition de Laue exprime, dans l'espace réciproque, qu'il y a interférences constructives entre les faisceaux diffractés par les différents plans parallèles de la famille  $(hkl)$ . Ainsi, le pic principal des spectres de réflexion est généralement attribué aux interférences entre réflexions sur les **plans** (111) qui sont les plans horizontaux (fig. 3.3(c)), ce qui correspond à un vecteur  $\vec{k}$  situé dans le plan médiateur de  $[\vec{\Gamma G}_{111}]$  (en vert sur la figure 3.3(a)). Le pic secondaire est attribué dans la littérature aux **plans**  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  [179] (fig. 3.3(d)) (ou aux plans (200) [180, 181]), ce qui correspond à des valeurs de  $\vec{k}$  situées dans le plan médiateur de  $[\vec{\Gamma G}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}]$  (plan bleu de la fig. 3.3(b)).

Les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  associés à une bande stoppante étant donnés (sans approximation) par la condition de Laue, il reste à déterminer l'énergie de ces bandes stoppantes. Elles peuvent être obtenues par le calcul numérique de la **structure de bandes**  $\omega(\vec{k})$  de l'opale, reproduisant raisonnablement bien les données expérimentales [180, 182].

Une **approximation de milieu homogène d'indice effectif** est très couramment utilisée : il s'agit d'approximer l'opale par un réseau de points diffusants situés au centre des billes et compris dans une matrice homogène d'indice effectif  $n_{eff}$  relié à l'indice de la silice  $n_{silice}$  et au facteur de remplissage théorique  $f = 0,74$  par :

$$n_{eff}^2 = f n_{silice}^2 + 1 - f$$



L'approximation d'indice effectif permet d'écrire deux équations :

- une **relation de Snell-Descartes** entre l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau considéré et l'angle de propagation interne  $\theta_{int}$  :

$$\sin \theta = n_{eff} \sin \theta_{int} \quad (3.2)$$

- et une relation de dispersion  $\omega(|\vec{k}|) = |\vec{k}|c/n_{eff}$ , qui, ajoutée à la condition de Laue, aboutit à la **condition d'interférences de Bragg** bien connue dans le domaine des rayons X :

$$\lambda = 2Dn_{eff} \sqrt{\frac{2}{h^2 + k^2 + l^2}} \cos(\theta_{int} - \alpha_{hkl}) \quad (3.3)$$

où on note  $\alpha_{hkl}$  l'angle de la famille de plans  $hkl$  avec l'horizontale et  $D$  le diamètre des billes.

La figure 3.4 trace les bandes stoppantes (en gris) et les lois de Bragg (en pointillés) associées aux plans (111) (a) et ( $\bar{1}11$ ) (b) pour  $n_{eff} = 1,29$  et  $D = 331$  nm (les points expérimentaux de cette figure seront discutés dans la section suivante). Les lois de Bragg (eq. 3.3) donnent une bonne approximation analytique de la position des bandes stoppantes. Par contre elles prévoient un croisement des bandes au niveau du point  $K$  (point de haute symétrie du réseau réciproque défini sur la fig. 3.3) alors que les pics expérimentaux ne se croisent pas mais s'anticroisent (encart de la fig. 3.2(c)). Cet anticroisement (« multiple Bragg wave coupling » [180]) ne peut être décrit que par des calculs numériques de la structure de bandes [180] ou de diffraction multiple [224].

### 3.2.3 Détermination des propriétés (diamètre, indice) des billes de l'opale

Afin d'interpréter les propriétés de l'opale liées à sa périodicité, les deux paramètres à connaître sont donc le diamètre  $D$  et l'indice  $n_{silice}$  des billes de silice. Si le diamètre des billes de silice peut être obtenu par AFM ou par MEB (pour l'opale de la figure 3.2, on trouve 338 et 330 nm par l'une et l'autre méthode), la **mesure de leur indice optique par une méthode indépendante** de la mesure de réflectométrie est plus délicate et n'avait jamais été réalisée sur des opales. Il s'agit pourtant d'un paramètre crucial et qui peut varier fortement d'un échantillon à l'autre selon la porosité de la silice (notamment, des images de TEM montrent que les billes de quelques centaines de nanomètres obtenues par sol-gel sont en fait des agrégats de billes de quelques dizaines de nanomètres, voire des agrégats d'agrégats [225]).

En collaboration avec Bruno Gallas (INSP) et avec l'aide de P.-R. Dahoo et J.-M. Coanga (UVSQ), nous avons caractérisé plusieurs opales de deux façons différentes. D'une part, l'opale est caractérisée par **ellipsométrie dans le domaine infrarouge** 1,5 - 6  $\mu\text{m}$  ( $\lambda \gg D$ ) où elle se comporte comme un milieu homogène dont nous déterminons l'indice  $n_{eff}$  qui donne accès à la porosité de la silice en supposant un réseau cfc de compacité 74 %). D'autre part, en **spectroscopie infrarouge**, le décalage

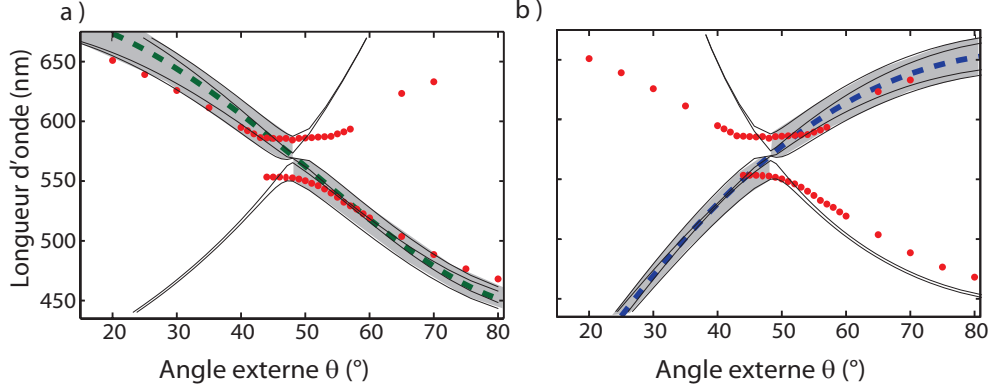


FIGURE 3.4 — Tracé de la longueur d’onde en fonction de l’angle d’incidence externe des positions expérimentales des pics de réflexion (points rouges), des positions théoriques des bandes stoppantes (gris, calcul par développement en ondes planes [214]) et des conditions d’interférences de Bragg (pointillés). Les valeurs théoriques sont calculées avec le diamètre de billes de 331 nm et l’indice effectif de 1,29 déterminés comme indiqué dans la section 3.2.3, (a) pour les interférences liées aux plans (111), c’est-à-dire que le diagramme de bandes représente  $\omega(\vec{k})$  pour  $\vec{k}$  parcourant  $(LK)$ , et (b) pour les interférences liées aux plans  $(\bar{1}11)$ , c’est-à-dire que le diagramme de bandes est calculé le long de  $[L'K]$  [12].

du mode de phonon longitudinal-optique, lié à une contrainte plus ou moins forte sur les molécules de  $\text{SiO}_2$ , donne accès à la porosité de la silice [183]. Les deux méthodes aboutissent à la porosité de la silice dont on déduit, pour l’opale de la fig. 3.2, la même valeur de l’indice de la silice :  $n_{\text{silice}} = 1,38$  pour les deux méthodes, correspondant à  $n_{\text{eff}} = 1,29$ .

La méthode généralement utilisée dans la littérature pour estimer  $D$  et  $n_{\text{eff}}$  consiste à ajuster la position du pic principal de réflexion par la relation de Bragg (eq. 3.3) correspondant aux plans (111) [184]. Pour la présente opale, nous obtenons par ce moyen les valeurs :  $D = 301$  nm et  $n_{\text{eff}} = 1,37$ , qui sont toutes les deux contredites par nos autres mesures, comme ce fut le cas pour la plupart des autres opales que nous avons étudiées. Ainsi, si l’approximation de Bragg décrit de manière approchée les données expérimentales (fig. 3.4), elle ne peut être utilisée pour ajuster ces données et remonter à l’indice de la silice, ce qui montre les limites du modèle d’indice effectif.

Nous avons proposé dans [12] un critère qui s’est avéré plus efficace pour **extraire l’indice de la silice à partir des données de goniorélectrométrie visible**. Dans la mesure où le point d’anticroisement expérimental des deux pics, principal et secondaire (fig. 3.4), se produit, d’après les structures de bandes simulées, au point  $K$  du réseau réciproque<sup>1</sup>, nous utilisons l’angle externe d’anticroisement mesuré ( $\theta_K = 48^\circ$

1. On pourrait aussi l’assimiler au point  $U$  (voir fig 3.2(b)) dans la mesure où nos mesures de MEB ne nous permettent de connaître que l’orientation de la *surface* de l’opale, mais pas son orientation tridimensionnelle qui seule permettrait de distinguer les points symétriques  $U$  et  $K$ . Nous supposons ici que nous avons affaire au point  $K$ , mais le raisonnement de cette partie et de la suivante pourrait inverser  $K$  et  $U$  sans difficulté, en accord avec le principe de retour inverse de la lumière.

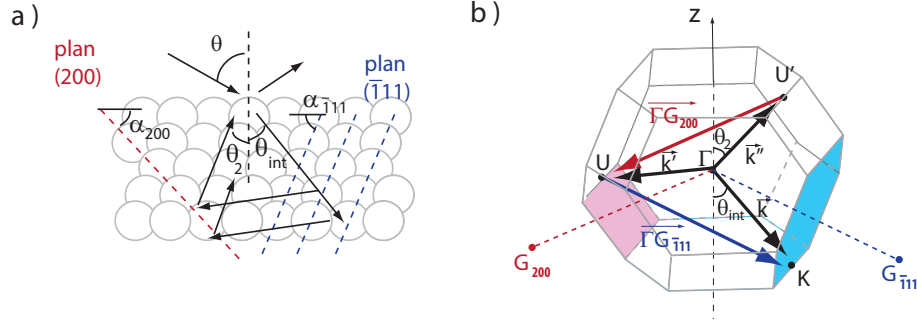


FIGURE 3.5 – Schémas du mécanisme de double diffraction (a) dans l'espace réel et (b) dans l'espace réciproque [12].

dans le cas de la figure 3.2(c)) et l'angle interne théorique correspondant au point K ( $\theta_{K,int} = 35^\circ$ ) pour trouver l'indice effectif de l'opale via la relation de Descartes ( $n_{eff} = \sin \theta_K / \sin \theta_{K,int}$ ).

On obtient ainsi pour cette opale  $n_{eff} = 1,29$ , valeur identique à celles obtenues par ellipsométrie ou spectroscopie infrarouges.

### 3.2.4 Mécanisme de double diffraction

Nous nous sommes intéressés à l'origine du pic secondaire observé dans les spectres de réflexion (fig. 3.2(c)). Il est bien compris que les diffractions par les plans ( $\bar{1}11$ ) sont responsables d'un creux dans les spectres de *transmission* parce qu'elles dévient la lumière de sa direction d'incidence. Par contre, la littérature discute peu [185] par quel mécanisme ces diffractions, qui dévient le faisceau vers le bas et non dans le sens spéculaire (fig. 3.3(d)), aboutissent à un pic dans les spectres de *réflexion*.

Baryshev et al. [166] ont proposé un modèle faisant intervenir l'organisation (suggérée par les images de MEB [166]) de l'opale en juxtaposition de domaines de réseaux « jumeaux » cfc symétriques : une double diffraction, sur les plans ( $\bar{1}11$ ) d'un domaine puis sur les plans ( $\bar{1}11$ ) de son domaine « jumeau » voisin, aboutissant à un faisceau réfléchi en direction spéculaire. Cependant, ce modèle ne décrit les résultats de façon quantitativement correcte qu'à condition de faire intervenir des hypothèses très fortes : symétrie parfaite entre domaines jumeaux, passage d'un domaine à son jumeau sans diffusion sur les parois entre domaines, distorsion de l'opale imposant  $\alpha_{(\bar{1}11)} = 62^\circ$  au lieu de sa valeur théorique  $70,5^\circ$  etc.

Nous proposons dans [12] un autre **mécanisme de double diffraction**, d'abord par les plans ( $\bar{1}11$ ) puis par les plans (200) (fig. 3.5(a)). On montre que :

- l'angle interne  $\theta_2$  du faisceau après cette double diffraction vérifie  $\theta_2 = 2\theta_K - \theta_{int}$  si bien que, pour  $\theta_{int} = \theta_K$ , on a  $\theta_2 = \theta_{int}$  et le faisceau ressort de l'échantillon dans le sens spéculaire,
- la longueur d'onde pour laquelle les réflexions entre plans d'une même famille interfèrent constructivement est, à  $\theta_{int} = \theta_K$ , la même pour la famille ( $\bar{1}11$ ) et

(200), si bien que les deux réflexions sont très efficaces

Notre mécanisme explique donc naturellement que le pic secondaire soit maximal (et égal au pic principal) **pour un angle d'incidence**  $\theta_{int} = \theta_K$  (ces deux points ne sont pas une coïncidence : ils s'expliquent dans l'espace réciproque - cf fig. 3.5(b) - par le fait que, pour  $\vec{k} = \vec{\Gamma K}$ , la première diffraction passe de  $K$  à  $U$  et la seconde de  $U$  à  $U'$ , symétrique de  $K$ ).

**Autour de cet angle d'incidence**, le pic secondaire reste présent, d'une part parce que les défauts de l'échantillon diffusent le faisceau sur un cône qui peut atteindre environ  $20^\circ$  [177] de sorte que la condition  $\theta_2 = \theta_{int}$  n'a pas besoin d'être exactement vérifiée, et d'autre part parce que, compte-tenu de leur largeur typique de 30 nm, les bandes stoppantes continuent de se recouvrir partiellement pour  $\theta_{int}$  proche de  $\theta_K$ , si bien que la double diffraction reste partiellement efficace (voir discussion dans [28]).

Le même effet de double diffraction a été rapporté sur des cristaux photoniques 2D (réseau de trous dans une couche diélectrique) [232]. Cependant, le caractère 2D du cristal photonique et ses dimensions microscopiques n'ont pas permis une étude résolue en angle : les opales sont un meilleur système pour l'étude de ce mécanisme.

Une vérification supplémentaire de ce modèle consisterait à réaliser des mesures **en-dehors des conditions spéculaires**, afin de vérifier que le pic secondaire est le plus intense pour l'angle de détection égal à  $\theta_2 = 2\theta_K - \theta_{int}$ . Les mesures préliminaires réalisées dans l'équipe vont dans ce sens mais le signal hors-spéculaire est faible et bruité, et certains aspects de nos observations (voir [28]) semblent nécessiter une amélioration du modèle.

### 3.2.5 Réflectométrie résolue en polarisation

La mesure des spectres de réflexion résolus en polarisation (fig. 3.6(a)) montre une différence entre les polarisations  $s$  et  $p$ , et notamment une **quasi-disparition du pic  $p$**  à  $\theta = 54^\circ$ .

La différence de comportement entre les réflexions de polarisations  $s$  et  $p$ , déjà mentionnée par C. V. Raman en 1953 [145], a été caractérisée notamment en 2000 par W. Vos [180] dans une étude sur des opales inverses d'oxyde de titane : un décalage entre les anticroisements  $s$  et  $p$  a été expliqué par le calcul de la structure de bandes (voir aussi [182]), tandis que la disparition du pic  $p$  était attribuée à la relation de passage de l'air à l'opale.

Plus précisément, cet effet est ensuite assimilé à l'**effet Brewster** qui décrit la réflexion sur une interface entre deux milieux homogènes [166, 179]. L'expression théorique de l'angle de Brewster, considérant l'opale comme un milieu homogène, aboutit à une valeur (dans notre cas,  $\theta_{Br} = \arctan(n_{eff}) = 52^\circ$ ) proche de l'angle expérimental. Cependant, puisque ce pic de réflexion s'explique par un effet de cristal photonique, sa disparition devrait aussi être décrite par un modèle de cristal photonique et pas seulement par un milieu homogène ; l'effet Brewster explique que le faisceau pénètre à 100 % dans l'opale mais pas qu'il ne sera pas réfléchi par les interférences sur les plans

de billes dans l'opale. D'ailleurs, d'autres auteurs ont montré que, si l'angle de non-réflexion  $p$  est bien décrit par la formule de Brewster dans le cas d'un empilement de billes de Langmuir-Blodgett (donc sans ordre tridimensionnel), il est légèrement décalé de l'angle de Brewster dans le cas d'une opale [181]. De plus, les spectres de transmission montrent, à l'angle considéré, une disparition uniquement du pic principal et pas du pic secondaire [215], alors qu'un effet Brewster à l'interface air-opale entraînerait une disparition des deux pics.

Une première tentative pour décrire la réflexion sur une opale en incluant sa périodicité consiste à la décrire par un empilement unidimensionnel de couches horizontales. On prévoit alors bien une disparition de la réflexion  $p$  [186], mais l'angle calculé est très différent de l'angle mesuré, aussi bien pour la référence [186] que pour l'opale discutée ici (pour laquelle nous calculons  $63^\circ$  [29]).

Par contre, notre calcul de la structure de bandes, prenant en compte le caractère tridimensionnel du cristal photonique, prévoit quant à lui un **rétrécissement très important de la bande stoppante** de polarisation  $p$  (comme noté déjà par [215]), de 20 nm en  $\theta = 30^\circ$  à seulement 1 nm en  $\theta = 55,5^\circ$  (fig. 3.6(b)). Compte-tenu de la divergence du faisceau lumineux (liée soit à la divergence de la source, soit à la diffusion par les défauts de l'opale), qui aboutit à un élargissement du pic de réflexion mesuré expérimentalement (on peut calculer qu'une divergence de  $\pm 1^\circ$  suffit à créer un élargissement de 15 nm) nous proposons d'expliquer la quasi-disparition du pic de réflexion  $p$  observée par un rétrécissement de la bande stoppante. Un rétrécissement de la bande stoppante de 20 à 1 nm correspondrait ainsi à une baisse du pic de réflexion d'un facteur 20, ce qui est de l'ordre de grandeur de notre mesure. Aux erreurs de mesure près, l'angle calculé de rétrécissement de la bande est en accord raisonnable avec l'angle de disparition du pic mesuré (fig. 3.6(c)).

*Ainsi, nous pouvons apporter une réponse naturelle et quantitativement raisonnable au comportement particulier du pic de réflexion  $p$ . C'est l'attention attachée à la détermination correcte de l'indice de la silice dans la partie 3.2.3 qui nous permet d'arriver à ce résultat, car la valeur incorrecte  $n_{\text{eff}} = 1,37$  obtenue par la méthode de caractérisation standard (ajustement par une loi de Bragg) aboutirait à un angle théorique de rétrécissement de la bande stoppante de  $59^\circ$ , très éloigné de la valeur expérimentale de  $54^\circ$ .*

### 3.3 Photoluminescence de nanocristaux couplés à une opale

*Nous abordons finalement, en nous appuyant sur la connaissance des opales établies dans la section précédente, la fluorescence de nanocristaux infiltrés dans une opale de billes de silice. La modification du diagramme de rayonnement est relativement simple à mettre en évidence, mais ne constitue pas une preuve définitive de l'effet Purcell. Celui-ci sera par contre démontré par une mesure directe du déclin de l'émission, à condition de choisir une référence adaptée.*

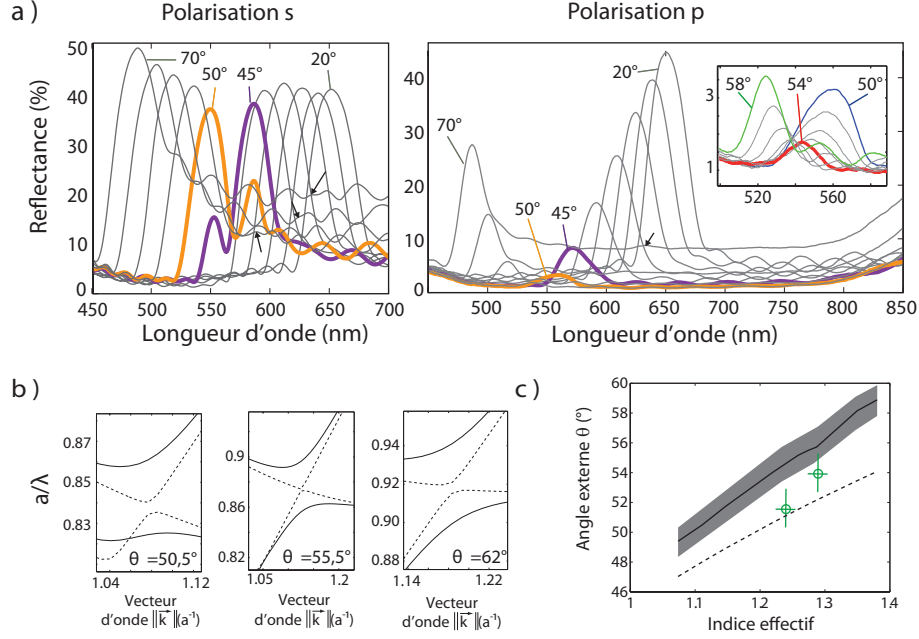


FIGURE 3.6 – (a) Spectres de réflexion spéculaire résolus en polarisation d’une opale de billes de silice de 331 nm et d’indice effectif 1,29 (la même que pour la figure 3.2(c)). (b) Diagrammes de bandes calculés (par développement en ondes planes [214]) pour une opale d’indice effectif 1,29 à trois directions de propagation différentes, en polarisations s (traits pleins) et p (traits pointillés) (agrandissement centré sur la bande stoppante). (c) Angle externe  $\theta$  de quasi-fermeture de la bande stoppante de polarisation p calculée en fonction de l’indice effectif (traits pleins), angle de Brewster  $\theta = \arctan(n_{eff})$  (trait pointillés) et points expérimentaux d’effondrement du pic de réflexion pour deux opales différentes (cercles).

### 3.3.1 Diagramme de rayonnement

A l’aide d’une fibre montée sur un bras goniométrique, nous avons mesuré le spectre d’émission de nanocristaux infiltrés dans une opale de silice à différents angles de détection. La figure 3.7(a) trace le diagramme de rayonnement, c’est-à-dire l’intensité lumineuse détectée en fonction de l’angle de détection, à différentes longueurs d’onde. On observe un **creux dans le diagramme de rayonnement**, à un angle qui dépend de la longueur d’onde considérée. Le tracé de cet angle en fonction de la longueur d’onde (fig. 3.7(b)) se superpose parfaitement avec la position de la bande stoppante principale de l’opale mesurée par réflectométrie. Cette courbe est correctement décrite par une loi de Bragg ou par un calcul de structure de bandes. La baisse du signal détecté est donc bien liée aux propriétés de cristal photonique. Ces résultats ont été confirmés par d’autres mesures (voir [30]) sur une opale de billes de diamètre différent et sur ces mêmes opales infiltrées de décane (l’indice du décane étant très proche de celui de la silice, l’effet de cristal photonique disparaît si bien qu’on n’observe plus de creux dans le diagramme de rayonnement).

De nombreux travaux analogues ont porté sur les **spectres de photoluminescence**

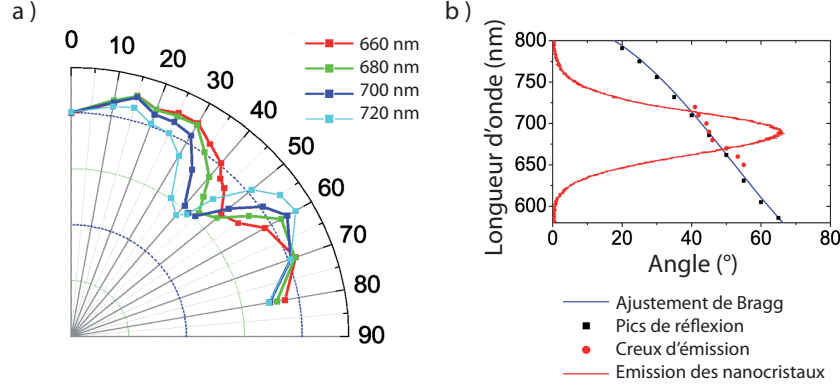


FIGURE 3.7 – (a) Diagrammes de rayonnement (normalisés en  $\theta = 0$ ) de nanocristaux de CdTeSe infiltrés dans une opale de silice. (b) Points rouges : positions  $\lambda(\theta)$  des minima des diagrammes de rayonnement. Carrés noirs : positions des maxima de réflexion. Trait bleu : ajustement des maxima de réflexion par une loi de Bragg de paramètres  $D = 391$  nm et  $n_{eff} = 1,29$ . Trait rouge : spectre d’émission (unité arbitraire) des nanocristaux de CdTeSe en solution (publié dans [18]).

**d’émetteurs dans une opale** : molécules de colorant [150, 187–192, 194–196, 226], semiconducteur déposé dans l’opale [197, 198], nanocristaux de semiconducteur de plus ou moins bonne qualité [193, 199, 200], ions de terres rares [201–203]. La plupart des auteurs ont réalisé des études sur des zones de quelques millimètres sur leur échantillon, ce qui a permis de nombreuses études résolues en angle. Certains auteurs ont eu recours à une observation microscopique afin de s’affranchir du désordre de leur opale [194, 199] ou parce qu’ils étudiaient un cristal photonique de dimensions microscopiques obtenu par lithographie électronique [204]. L’effet de cristal photonique s’est manifesté par un creux souvent très net dans le spectre d’émission au niveau de la bande stoppante principale de l’opale. Un effet très léger de la bande stoppante secondaire (plans  $(\bar{1}11)$ ) a aussi été rapporté [192].

Cette observation a fait l’objet d’**interprétations différentes**. Certains auteurs [205, 227] ont vu dans ce creux le signe d’une inhibition de l’émission par effet Purcell, et le diagramme de rayonnement a été modélisé par une décomposition du taux d’émission  $\Gamma_{rad}$  en différents canaux correspondant chacun à une direction donnée et calculés en introduisant une densité d’états fractionnelle [194]. Il est cependant aussi possible d’interpréter le creux des diagrammes de rayonnement comme un simple effet de filtrage de l’émission par l’opale plutôt qu’un effet de modification du taux d’émission lumineuse. Les spectres détectés ont ainsi pu être correctement décrits par le spectre émis dans un milieu homogène, multiplié par le spectre de transmission de l’opale [191, 199], voire par un modèle plus sophistiqué impliquant une émission statistiquement isotrope suivie d’une diffusion par les défauts de l’opale qui redistribue la lumière dans les directions de propagation permises [206].

*Les diagrammes de rayonnement ne constituent donc pas une démonstration de l’effet Purcell dans la mesure où ils pourraient s’expliquer aussi par un effet passif de filtrage. La mesure directe du temps de déclin apparaît comme la démonstration la plus fiable du couplage entre un émetteur et une opale.*

### 3.3.2 Temps de déclin

Des facteurs de Purcell de 1,7 puis 1,5 ont été rapportés respectivement en 1990 par Martorell et al. pour des molécules de colorant dans un cristal colloïdal (suspension organisée de billes) [152] et en 1998 par Petrov et al. pour des molécules dans une opale [187]. Cependant, des calculs de DOS et de LDOS réalisés à la même époque suggèrent un effet beaucoup plus faible, de l'ordre de 10%, avec néanmoins des différences importantes en fonction de la position des émetteurs [207, 208]. La réalité d'un effet Purcell a donc été contestée dans le cas du premier article [187] comme du second [209].

Dans ce type d'expériences, le **choix du milieu photonique de référence** est crucial : ainsi, Tong et al. ont montré que le temps de déclin dépend de l'environnement électronique local de l'émetteur [210] si bien qu'il faut, pour une évaluation correcte du facteur de Purcell, que l'émetteur soit situé dans un environnement local identique pour le cristal photonique et l'échantillon de référence. Puisque dans notre échantillon d'étude les nanocristaux sont en surface des billes de silice, il faudrait qu'il en soit de même dans l'échantillon de référence, ce qui exclut de prendre comme référence le temps de déclin mesuré pour des émetteurs en solution.

Certains auteurs ont aussi utilisé comme milieu de référence une poudre de billes obtenue en pilant l'opale [202, 203]. Le problème est qu'alors la compacité de la poudre de billes est différente de la compacité de l'opale si bien que l'indice effectif du milieu est différent et inconnu. Le taux de déclin en milieu homogène étant proportionnel à l'indice optique du milieu, une différence entre les taux de déclin mesurés dans la poudre et dans l'opale pourrait s'expliquer uniquement par une différence d'indices effectifs, sans effet de cristal photonique.

*La référence la plus pertinente est donc finalement une opale dont les billes sont de diamètre différent de sorte que la longueur d'onde des émetteurs soit située hors de la bande stoppante de l'opale de référence.*

Par un protocole mieux contrôlé impliquant une opale de référence, Megens et al. [228] ont trouvé en 1999 un effet Purcell trop faible pour être mesuré et masqué par des effets de déclin non radiatif.

Plus récemment, deux équipes ont abordé la mesure de l'effet Purcell dans les cristaux photoniques 3D. En 2004, l'équipe de W. Vos considère des nanocristaux de CdSe/ZnSe infiltrés dans une opale inverse d'oxyde de titane et rapporte des augmentations ou diminutions du temps de déclin. L'**analyse des courbes de déclin** est cependant perturbée par leur forme fortement non exponentielle. Ce point est traité par la même équipe en 2007 [211] en supposant une distribution  $\pi(\Gamma)$  des taux de déclin  $\Gamma$  correspondant à l'inhomogénéité des positions et orientations des émetteurs et décrite empiriquement par une loi log-normale [212] :

$$\pi(\Gamma) = A \exp(-\ln^2(\Gamma/\Gamma_0)/w^2) \quad (3.4)$$

En ajustant par un tel modèle les courbes expérimentales de déclin, les auteurs obtiennent une modification de  $\Gamma_0$  en accord qualitatif avec les calculs de densité d'états



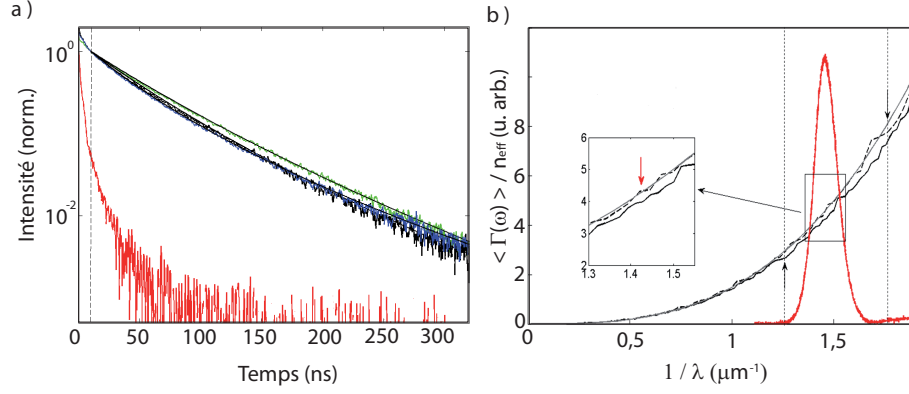


FIGURE 3.8 – (a) Courbes de déclin (normalisées à  $t = 10$  ns) de nanocristaux de CdTeSe mesurées à 700 nm infiltrés dans une opale de référence de billes de 270 nm (bleu), dans une opale de billes de 390 nm (vert), dans la même opale infiltrée de décane (noir) et de la luminescence intrinsèque de cette même opale (rouge). (b) Valeur théorique du déclin dans l’opale  $\Gamma/n_{eff}$  calculée pour une opale de billes de 391 nm (trait plein), pour une opale de billes de 269 nm (trait pointillé) et pour un milieu d’indice homogène (trait gris). La courbe rouge représente le spectre d’émission des nanocristaux de CdTeSe (unité arbitraire), la flèche rouge indique la longueur d’onde de mesure expérimentale du déclin (700 nm) et les flèches noires indiquent le début des bandes stoppantes pour chaque opale. La distribution  $\vec{E}_{\vec{k}}(x, y, z)$  du champ électrique est calculée à l’aide du logiciel de développement en ondes planes MIT Photonic Bands [214] pour chaque vecteur  $\vec{k}$  en chaque point, puis la règle d’or de Fermi est appliquée en sommant  $|\vec{E}_{\vec{k}}|^2$  sur tous les  $\vec{k}$ , puis la valeur de  $\Gamma$  est moyennée sur tous les points de la maille où se trouvent les émetteurs, c’est-à-dire les points en surface des billes de silice (étude publiée dans [18]).

photoniques, une étude plus quantitative étant limitée par la présence d’effets non radiatifs importants.

En 2008, des études analogues sur des molécules de rhodamine dans une opale directe de polystyrène ont trouvé, selon la taille des billes, d’une exaltation de 11% à une inhibition de 14%, en excès cependant par rapport à l’inhibition de 2-3% prévue théoriquement compte-tenu de la largeur du spectre d’émission de la rhodamine [196]. La même année, R. Vallée et al. à Louvain [213] considèrent des molécules de colorant dans une opale et montrent, via un ajustement de la courbe de déclin par cette même loi log-normale, une augmentation de 3% du temps de déclin en accord avec leur valeur calculée de 4%.

Nous avons considéré (thèse C. Vion, 2006-2009 [30]) le **déclin de nanocristaux infiltrés dans deux opales A et B** dont les billes de silice ont un diamètre respectif de 390 et 270 nm. La longueur d’onde d’émission des nanocristaux (700 nm) se trouve dans la bande stoppante de l’opale A et au-dessus de la bande stoppante de l’opale B. Cette dernière se comporte donc comme un milieu homogène et pourra servir de référence. On constate sur les courbes de déclin (fig. 3.8(a)) que le déclin dans l’opale A (courbe verte) est un peu plus lent que dans l’opale de référence B (courbe bleue), ce qui correspondrait à l’effet d’inhibition attendu. Nous avons par ailleurs mesuré (courbe

rouge) le déclin de la fluorescence propre de l'opale (sans nanocristaux). Ce déclin se produit sur quelques nanosecondes, il sera donc possible de s'en affranchir en éliminant les 10 premières nanosecondes des courbes de déclin, dans la mesure où le déclin de ces nanocristaux se fait quant à lui sur une cinquantaine de nanosecondes (c'est l'un des intérêts de faire cette expérience avec des nanocristaux dont le temps de vie est relativement élevé).<sup>2</sup>

L'ajustement des courbes verte et bleue par une loi de distribution log-normale (eq. 3.4) aboutit, de façon reproductible en différents points de l'échantillon, au temps de déclin  $1/\Gamma_0$  :  $1/\Gamma_{0,A} = 51$  ns dans l'opale A et  $1/\Gamma_{0,B} = 45$  ns dans l'opale B.

Il faut cependant prendre en compte que l'indice effectif n'est pas tout à fait le même pour les deux opales :  $n_{eff,A} = 1,29$  et  $n_{eff,B} = 1,34$  (en raison sans doute d'une porosité différente liée à la structure des billes [225], comme étudié dans la partie 3.2.3). Le taux de déclin dans un milieu homogène étant proportionnel à l'indice de ce milieu, cette différence d'indice effectif explique une partie de la différence entre  $\Gamma_{0,A}$  et  $\Gamma_{0,B}$ . La variation de taux de déclin qui peut être attribuée strictement à l'effet de cristal photonique est donc :  $\Gamma_{0,A}n_{eff,B}/\Gamma_{0,B}n_{eff,A} = 0,91$ .

Nous mesurons donc finalement un **effet Purcell de 9%**. Cette valeur est proche de la valeur théorique de 7% calculée en appliquant la règle d'or de Fermi pour les deux opales (figure 3.8(b) : opales A en trait plein et B en pointillé).

## Conclusion et perspectives

Obtenues par des procédés d'auto-organisation, composées d'un matériau transparent bien connu dans le domaine visible, et présentant des dimensions macroscopiques qui permettent des études optiques finement résolues en angle, les opales artificielles de billes de silice constituent un système modèle particulièrement attractif pour la compréhension de la propagation de la lumière dans les cristaux photoniques. Si les mécanismes de base (structure de bandes et interprétation par une loi de Bragg) ont été décrits dans un grand nombre d'études depuis une quinzaine d'années, un nombre important de phénomènes restent mal compris, faute peut-être d'outils théoriques suffisants, et d'une caractérisation complète de l'opale (valeurs précises de la taille et de l'indice des billes, ordre 3D du réseau, niveau de désordre...).

Notre caractérisation, par plusieurs méthodes indépendantes, du diamètre et de l'indice des billes de silice nous a permis de proposer des explications quantitativement satisfaisantes à certains effets observés depuis longtemps sur les opales. Ainsi,

---

2. Sur cette figure est aussi tracée la courbe de déclin pour l'opale A infiltrée de décane, liquide d'indice proche de celui de la silice, de sorte que cette situation se rapproche d'un milieu homogène. Cette situation ne sera pas choisie comme référence car la présence de décane pourrait introduire des modifications électroniques locales dont l'effet s'ajouterait à celui des modifications optiques [210]. Nous obtenons cependant ici une courbe de déclin très proche de celle de l'opale de référence B, ce qui suggère que les nanocristaux sont relativement peu sensibles aux effets électroniques locaux.

la disparition du pic de réflexion de polarisation  $p$  à certains angles s'explique par un fort rétrécissement de la bande stoppante ; par ailleurs nous avons proposé de décrire l'observation d'un second pic de réflexion par un mécanisme de double diffraction.

La modification du taux d'émission d'un dipôle dans un cristal photonique tridimensionnel est historiquement l'effet dont la prédiction a motivé le développement de la notion de cristal photonique [216]. Cependant, cette situation a fait l'objet d'un nombre assez limité de réalisations expérimentales. De plus, l'interprétation des résultats est assez délicate : les diagrammes de rayonnement peuvent être expliqués par un pur effet de filtrage ; les courbes de déclin sont plus pertinentes mais le choix de la référence est crucial pour éviter tout effet parasite. J'ai présenté ici une réalisation soignée de cette expérience, portant sur des nanocristaux de CdTeSe infiltrés dans une opale de silice. Nous avons mesuré une inhibition du déclin des nanocristaux par effet de cristal photonique de 9 %, en bon accord avec les prédictions théoriques. Cette étude est rendue possible par une bonne caractérisation préalable des propriétés des opales. Compte-tenu de la dispersion des temps de déclin entre émetteurs (au mieux de 10 % pour les nanocristaux), il semble difficile (malgré quelques travaux dans ce sens [217, 218]) de mettre en évidence un effet d'inhibition sur un émetteur individuel dans une opale de silice, à moins d'effectuer une étude statistique sur un ensemble particulièrement important d'émetteurs, ce qui est encore compliqué par la luminescence des billes de silice.

Un contrôle supplémentaire sur les propriétés optiques des opales est obtenu par l'introduction de défauts contrôlés [219] ou le moulage d'une opale inverse (réseau de trous) [220–222]. Les opales inverses peuvent offrir une inhibition plus forte de l'émission par des effets de bande stoppante plus importants ; l'apparition d'une bande interdite complète (omnidirectionnelle) est même théoriquement possible pour un matériau d'indice supérieur à 2,8 [223], ce qui inhiberait totalement l'émission, cependant l'obtention de cette bande de haute énergie (située entre les 8<sup>e</sup> et 9<sup>e</sup> modes photoniques) est très sensible aux défauts [229]. L'introduction d'un défaut (plan, linéique ou ponctuel), d'autre part, entraîne l'apparition d'un mode permis dans la bande stoppante, correspondant donc à une exaltation de l'émission au lieu d'une inhibition. Sous la direction de Catherine Schwob, la thèse de Phan Ngoc Hong, qui n'a pas été décrite ici, a permis de mettre en place dans l'équipe une activité de synthèse d'opales et de fabriquer un défaut planaire, par pulvérisation d'une couche de silice ou par dépôt de Langmuir d'une couche de billes plus grosses [5, 10]. L'ajout du défaut se manifeste, dans les diagrammes de rayonnement, par un pic d'émission [27]. Pour mettre en évidence une accélération de l'émission, il faut pouvoir positionner les émetteurs spécifiquement dans le défaut ; des résultats préliminaires ont été obtenus par les dépôts successifs : première opale, couche de silice, nanocristaux, couche de polymère, seconde opale. L'utilisation de billes de silice contenant un nanocristal, le mélange de billes de silice et de polymère et la destruction sélective des unes ou des autres fournissent d'autres possibilités pour introduire des défauts et contrôler la position des émetteurs, voire étudier l'influence d'un désordre plus ou moins important dans les opales.

La production d'opales de silice ou de polymères est actuellement suffisamment maîtrisée pour être automatisée. Compte-tenu de l'absence de bande interdite om-

nidirectionnelle, les applications proposées font plutôt appel à la dépendance angulaire de l'émission ou de la réflexion lumineuses, sans viser une exaltation globale de l'émission. Ainsi, la société japonaise Kyocera commercialise des particules iridescentes décoratives (bijoux, boîtes laquées, écrans d'iPhone...) ; la styliste Amy Winters fabrique des vêtements à base d'opales polymères ; la société Opalux propose une « encre photonique » pour laquelle elle envisage des applications pour l'impression de motifs anti-contrefaçon, la détection chimique, la mesure de contraintes ou le contrôle électrique de l'aspect coloré.

Une application des opales à la détection sélective de polluants fait l'objet du projet ANR Calypso (2013-2016) porté par C. Schwob, en collaboration avec Claire Mangeney (ITODYS) et Michel Goldmann et Marie-Claude Fauré (INSP). Ces travaux s'appuient sur les résultats de la thèse de Nébéwia Griffete à l'ITODYS sous la direction de C. Mangeney [230, 231], en collaboration avec notre équipe et celle de Serge Ravaine au CRPP (Bordeaux), sur la réalisation d'opales inverses dans un polymère à empreinte moléculaire (PEM) ; en présence de la molécule cible (le polluant à détecter), le PEM se dilate, ce qui se manifeste par un décalage mesurable des propriétés spectrales de l'opale. L'intérêt des PEM est qu'ils réagissent à un composé donné de manière extrêmement sélective. L'objectif du projet Calypso est de réaliser des opales inverses actives en insérant des nanocristaux à la matrice de PEM et de fabriquer et d'étudier des opales de dimensions latérales microscopiques comportant un défaut planaire, afin de détecter des quantités infimes de la molécule cible.

## Chapitre 4

# Emission de nanocristaux couplés à des surfaces métalliques planes et corruguées

Par rapport aux cristaux photoniques diélectriques décrits dans les chapitres précédents, une structure métallique pourra permettre des effets de couplage beaucoup plus marqués. En particulier, certaines surfaces métalliques peuvent présenter des plasmons de surface, modes couplés d'oscillations des charges et du champ électromagnétique, localisés en surface sur des épaisseurs de peau inférieures à la longueur d'onde. Si de plus la surface présente des pointes ou des entrefers très rapprochés, le mode plasmonique pourra être confiné sur un volume très faible. Une difficulté majeure en plasmonique est l'apparition de pertes ohmiques liées à la dissipation par effet Joule dans le métal. Il sera donc particulièrement important dans cette configuration de réaliser un bilan entre les effets positifs et négatifs du couplage, comme discuté dans la section 1.2.2. Une autre exigence liée à la plasmonique sera de contrôler la géométrie des échantillons métalliques et la position des émetteurs sur des échelles de taille inférieures à la longueur d'onde.

Les deux chapitres suivants décrivent des expériences de couplage des nanocristaux à deux types de structures plasmoniques : des surfaces métalliques planes ou de relief périodique (chap. 4), puis des nano-antennes "patch" constituées d'un disque métallique (chap. 5).

- Ce chapitre commence par le couplage de nanocristaux individuels à une surface d'or plane, situation dont la préparation comme la description théorique sont particulièrement bien maîtrisées. Cette étude, réalisée pendant la thèse de Céline Vion (2006-2009) [30] est complétée par une discussion théorique des conditions permettant de tirer un parti optimal du couplage.
- La deuxième partie présente des échantillons présentant une structuration périodique de la surface métallique, obtenue en tirant parti des techniques d'auto-assemblage décrites au chapitre 3. La caractérisation de ces échantillons par gonioréflexométrie met en évidence des modes plasmoniques couplés aux modes radiatifs.
- La troisième partie décrit des expériences de couplage de nanocristaux aux cris-

taux plasmoniques. Nos mesures mettent en évidence un effet d'émission via les modes plasmoniques, et permettent d'estimer l'efficacité d'extraction des plasmons par le réseau périodique, paramètre crucial pour l'optimisation du couplage. Cette partie et la précédente correspondent à la thèse d'Hugo Frederich (2009 - 2012) [28],

- La dernière partie (étude commencée par H. Frederich puis poursuivie pendant la thèse de C. Lethiec - 2011-2014 - [25] et reprise par G. Binard en 2014) présente les premiers résultats d'une collaboration en cours avec le CEA portant sur la caractérisation des modes plasmoniques par microscopie de photo-émission d'électrons (PEEM).

## 4.1 Couplage à une surface métallique plane

### 4.1.1 Etat de l'art

Le couplage d'émetteurs à une surface plane métallique a été la première démonstration d'effet Purcell en 1970 [42]. Tirant parti du modèle développé par Sommerfeld pour décrire l'émission d'une antenne radio au-dessus de la surface terrestre, une description théorique du couplage d'un dipôle à une surface métallique a été développée dans les années 1970 (modèle CPS [233]), décrivant l'émetteur comme un dipôle ponctuel et rendant compte de la dynamique de déclin par le freinage dû à la force de réaction de rayonnement. Les mesures expérimentales du taux de déclin  $\Gamma$  en fonction de la distance  $d$  à la surface métallique ont montré un bon accord avec la courbe théorique  $\Gamma(d)$ , sauf à partir de  $d < 1\text{-}10\text{ nm}$  où le modèle trouve ses limites (discutées dans [234] : comportement du métal mal décrit par la constante  $\epsilon(\omega)$ , notamment au niveau de l'interface métal-diélectrique ; rôle des rugosités ; caractère non-ponctuel de l'émetteur).

L'interface entre certains métaux et un diélectrique peut porter des modes plasmons-polaritons de surface (SPP) couplant l'oscillation plasmonique dans le métal à l'onde électromagnétique dans le diélectrique. Ces modes SPP sont transverses magnétiques et se propagent en surface du métal avec une longueur d'onde toujours plus courte que la longueur d'onde du photon de même énergie, si bien que les SPP ne peuvent pas être excités par un faisceau de lumière incident en champ lointain car la conservation simultanée de  $\omega$  et  $\vec{k}$  est impossible. Par contre, un fluorophore placé à une distance  $d$  inférieure à l'épaisseur de peau des SPP (100-200 nm) peut exciter les modes SPP via la composante de champ proche de son émission (ce qui a été démontré expérimentalement en 1979 en récupérant l'émission lumineuse de ces SPP en configuration de Kretschmann [235]).

Ceci se traduit, en régime de couplage faible, par une accélération importante du déclin. Plus récemment, pour une grande densité de fluorophores (J-agrégats [236], rhodamine [237], nanocristaux de CdSe [238]) déposés sur une surface d'argent plane, un anticroisement spectral (couplage fort) entre le mode SPP et les fluorophores a été observé.

Des effets analogues ont été rapportés pour des émetteurs observés individuellement ; de façon plus spécifique à la photophysique des nanocristaux, une quasi-disparition du scintillement a été observée pour des nanocristaux posés directement sur une surface d'or plane [239] : le taux de déclin global étant fortement accéléré, il devient comparable à celui du mécanisme Auger responsable du scintillement si bien qu'il n'y a plus de différence entre les états « noirs » et « brillants » - mais au prix d'une baisse globale de l'intensité lumineuse (cf aussi [240]).

#### 4.1.2 Accélération du déclin

*Comme dans le cas des opales, la démonstration sans ambiguïté du couplage des émetteurs à l'environnement fait appel à la mesure du temps de déclin [234], qui sera abordée dans cette partie. L'intensité détectée sera analysée dans la partie suivante en distinguant les différents effets d'accélération et de redirection.*

Nous avons fabriqué des échantillons constitués d'une couche d'or de 200 nm (épaisseur très supérieure à l'épaisseur de peau des SPP dans l'or : 30 nm à  $\lambda = 600$  nm), d'une couche d'espacement de silice d'épaisseur  $d$ , de nanocristaux de CdSe/ZnS (Invitrogen/QDots, émission 565 nm) et d'une couche de protection contre l'oxydation de PMMA de 60 nm. Différents échantillons d'épaisseurs de silice  $d$  différentes sont fabriqués afin d'étudier l'effet de  $d$ .

Les nanocristaux sont observés à l'échelle individuelle sous excitation impulsionnelle (400 nm). Des mesures de dégroupement (courbes  $g^{(2)}(\tau)$ ) montrent que les nanocristaux émettent bien des photons uniques (fig. 4.1(d) ; le pic résiduel en  $\tau = 0$  a pu être modélisé par la contribution du PMMA [30]). La largeur des pics, différente suivant la distance  $d$ , est une première indication que le taux de déclin  $\Gamma$  varie avec  $d$ .

Les **courbes de déclin** ont été mesurées pour plusieurs nanocristaux sur plusieurs échantillons de distance  $d$  différentes (encart fig. 4.1(c)). Ces courbes présentent un déclin exponentiel, en bon accord avec le modèle du nanocristal comme un système à deux niveaux. Sur la figure 4.1(c), le temps de déclin mesuré  $1/\Gamma$  est tracé en fonction de  $d$  et normalisé par la valeur  $1/\Gamma_{ref}$  en milieu homogène d'indice 1,5 (mesurée en solution de toluène). On observe une diminution du temps de déclin quand l'émetteur est proche de l'interface, jusqu'à un facteur de 5 à 7 à  $d = 20$  nm.

Le **calcul de l'accélération**  $F = \Gamma/\Gamma_{ref}$  du taux de déclin d'un émetteur à proximité d'une interface a été décrit par Chance, Procter et Silbey [233] puis par Lukosz [241] et étendu au cas où l'émetteur est compris entre deux interfaces ; pour notre échantillon selon que l'observation soit effectuée par un objectif à immersion (une interface or/diélectrique) ou à air (deux interfaces or/diélectrique et diélectrique/air), les références [241] et [242] ont été utilisées.

Le calcul fait intervenir l'**orientation**  $\Theta$  de l'axe du nanocristal. L'accélération  $F$  peut se décomposer en ses valeurs limites  $F_{\perp}$  et  $F_{\parallel}$  respectivement pour un dipôle 1D normal et parallèle à la surface. Le nanocristal a été pour cette étude assimilé à un dipôle

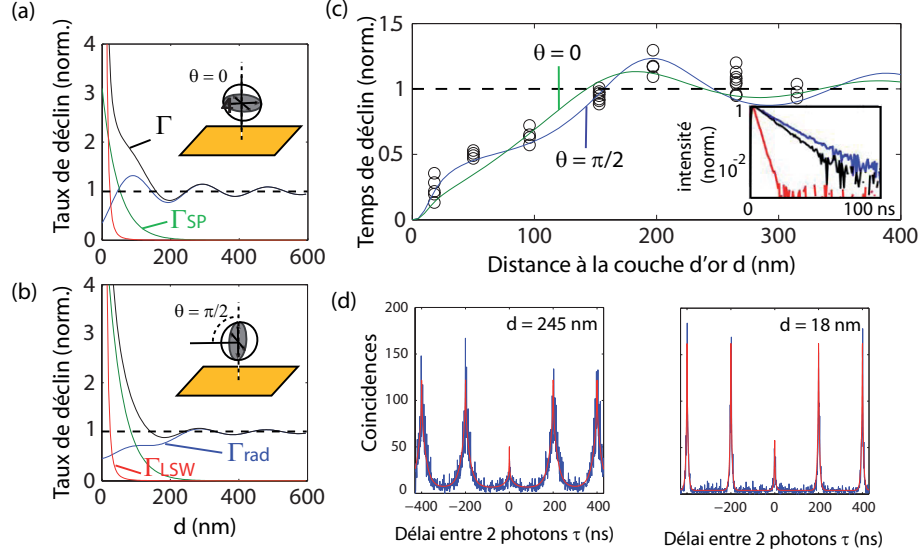


FIGURE 4.1 – (a) et (b) : Taux de déclin théoriques radiatif (bleu), associé aux modes SPP (vert) et LSW (rouge) et taux de déclin total (noir), normalisés par  $\Gamma(\infty)$ , pour un nanocristal situé en milieu diélectrique d'indice 1,5 à une distance  $d$  d'une surface d'or, l'axe normal au dipôle 2D étant (a) perpendiculaire ou (b) parallèle à la surface. (c) Cercles : temps de déclin (inverse du taux de déclin) mesurés sur différents nanocristaux individuels pour différentes épaisseurs de silice  $d$ , normalisés par le temps de déclin en solution d'indice 1,5 (18 ns); traits : valeurs théoriques  $\Gamma(d)$  pour les deux orientations extrêmes  $\theta = 0$  et  $\pi/2$ . Encart : courbes de déclin mesurées pour trois nanocristaux avec  $d = 18$  nm (rouge), 150 nm (noir) et 256 nm (bleu) (temps de déclin respectifs : 3,5, 16 et 21,5 ns). (d) Bleu : courbes de dégroupement mesurées pour deux nanocristaux avec  $d = 245$  et 18 nm ; rouge : courbes théoriques pour un émetteur de photons uniques (contribution du PMMA modélisée dans [16]).

2D [24, 97, 98] ( $\Theta$  est alors l'orientation normale aux deux dipôles) ; l'accélération se décompose alors comme  $F(d) = \frac{1}{2}[F_{\perp}(d) \sin^2 \Theta + F_{\parallel}(d)(1 + \cos^2 \Theta)]$ .

Le résultat du calcul est tracé sur la figure 4.1(c) pour les valeurs limites  $\Theta = 0$  et  $\Theta = \pi/2$  et montre un bon **accord avec les valeurs expérimentales**, l'écart à la théorie pouvant être attribué à la fois à la dispersion de  $\Gamma$  intrinsèque aux nanocristaux (mesurée à 10 % en milieu homogène) et à l'orientation aléatoire de chaque nanocristal (dans des travaux plus récents, ce dernier effet a permis de rendre compte grossièrement de la distribution de  $\Gamma$  obtenue par des mesures analogues [243]).

Il est à noter que ce modèle décrit correctement les données sans inclure un taux de déclin non radiatif intrinsèque  $\Gamma_{nr,intr.}$  du nanocristal, ce qui suggère en accord avec la littérature que les nanocristaux ont une très bonne efficacité quantique. D'autres études ont introduit un tel taux et ont obtenu sa valeur en ajustant la courbe  $\Gamma(d)$  expérimentale par une courbe  $\Gamma_{nr,intr.} + \Gamma_{rad}(d)$ , la dépendance de  $\Gamma_{rad}$  en  $d$  étant connue théoriquement : ce fut le cas dès les premiers travaux de Drexhage (il en a déduit une efficacité quantique de 0,7 pour ses complexes d'ions europium [42]) et plus récemment pour des nanocristaux sur surface d'or (efficacité de 0,8 [244]) et pour des nanocristaux



individuels à une interface air/diélectrique (efficacité de 0,95 [24]).

Le taux de déclin calculé est la somme des différents **canaux de déclin**, radiatifs et non radiatifs. Les modes électromagnétiques excités par le dipôle présentant différentes valeurs de la projection dans le plan  $k_{\parallel}$  du vecteur d'onde,  $\Gamma$  se calcule comme une intégrale sur  $k_{\parallel}$  de la puissance  $d\Gamma/dk_{\parallel}$  communiquée à chaque mode  $k_{\parallel}$ . Il est donc possible de décomposer  $\Gamma$  en :

- une **composante radiative** correspondant à l'émission de photons suivant des directions  $\theta$  comprises entre 0 et  $\pi$  (intégrale sur  $[0; n_{\text{silice}}\omega/c]$  puisque  $k_{\parallel} = n_{\text{silice}}\omega \sin \theta/c$ ),
- une **composante SPP** (intégrale autour de  $k_{\parallel} \sim k_{\text{SPP}}$ )
- et une **composante de pertes dissipatives** (intégrale pour  $k_{\parallel} \gg k_{\text{SPP}}$ ) désignées comme « lossy surface waves » (LSW) et correspondant à des oscillations de charges très localisées et non propagatives [39].

La figure 4.1 trace ces trois composantes, radiative (bleu), SPP (vert) et LSW (rouge), pour les deux orientations limites du nanocristal.

La composante radiative est, selon la distance  $d$ , exaltée ou inhibée, par interférences constructives ou destructives entre l'émission directe et l'émission réfléchi.

Le couplage aux SPP apparaît pour des valeurs de  $d$  inférieures à environ 100 nm, ce qui correspond à l'épaisseur de peau du mode SPP dans le diélectrique ; il est plus marqué pour  $\Theta = \pi/2$  que pour  $\Theta = 0$  car dans ce dernier cas le nanocristal, dipôle 2D, a ses deux dipôles horizontaux, alors que le champ électrique du mode SPP est davantage orienté dans le sens vertical.

Enfin, pour  $d$  inférieure à 10-20 nm, le déclin est dominé par le couplage aux modes LSW, qui peut être très fort et bloquer toute émission lumineuse (« quenching »).

*L'accélération du déclin que nous avons mesurée pour  $d$  entre 20 et 150 nm est donc due principalement au couplage (en champ proche) aux modes SPP. Cependant, les modes SPP n'étant pas couplés aux modes radiatifs en champ lointain (pas d'intersection des relations de dispersion des SPP et des photons), ces canaux de déclin ne contribuent pas au signal lumineux. La partie suivante va pourtant montrer que le couplage à une surface d'or permet d'augmenter le signal détecté.*

### 4.1.3 Intensité détectée

Dans cette partie, l'échantillon  $d = 80$  nm, pour lequel nos calculs ont montré que le couplage aux SPP est important, est imagé à l'aide d'un objectif à air et d'une caméra CCD et comparé à un échantillon de référence constitué de nanocristaux déposés sur une lame de verre et recouverts de PMMA. Les figures 4.2(a) et (b) montrent des images enregistrées sur des portions respectivement de l'échantillon de référence et de l'échantillon métallique (la cote est l'intensité détectée, chaque pic correspond donc à un nanocristal observé). Le signal est nettement plus intense sur l'échantillon métallique que sur l'échantillon de référence. Nous avons mesuré l'intensité détectée

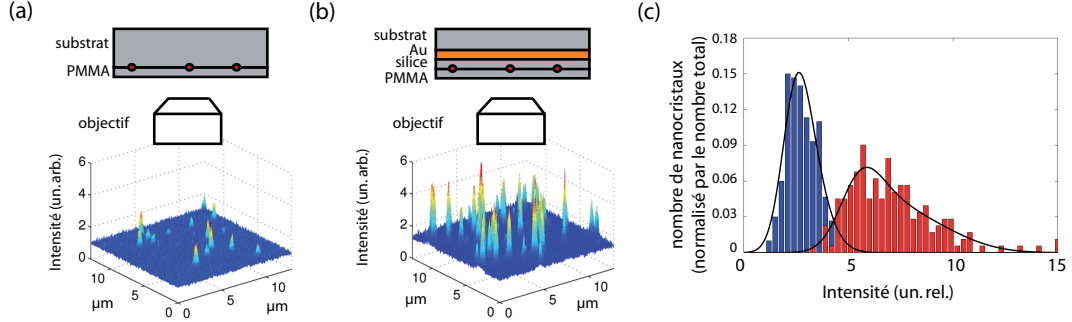


FIGURE 4.2 – Portions d'échantillons de nanocristaux recouverts de 60 nm de PMMA, (a) sur un substrat de silice et (b) sur un substrat d'or avec un espaceur de silice de 80 nm, observés avec un objectif à air et imagés par une caméra CCD. (c) Histogramme des intensités lumineuses détectées pour chaque nanocristal (unités relatives), pour l'échantillon d'or (rouge) et l'échantillon de référence sans or (bleu), et ajustements par le modèle théorique (traits noirs) [16].

(pendant la période « allumée » du scintillement) pour une collection de nanocristaux sur chaque échantillon et tracé un histogramme de ces valeurs (fig. 4.2(c)). Le **signal moyen détecté par nanocristal** est plus élevé d'un facteur 2,4 pour l'échantillon métallique que pour l'échantillon de référence, ce qui montre l'intérêt d'utiliser une surface métallique dans ces conditions.

Les nanocristaux étant excités par une lampe à mercure très en-dessous de la saturation, le taux d'émission de photons est égal (voir section 1.3.3) au produit du taux de pompage  $r$  et de l'efficacité quantique  $Y = \Gamma_{rad}/\Gamma$ . Il faut prendre en compte aussi l'efficacité de collection  $C$  du dispositif, qui dépend du diagramme de rayonnement et de l'ouverture numérique de l'objectif, si bien que le signal détecté est proportionnel à  $rYC$ . Le nanocristal est excité dans un continuum de niveaux si bien que  $r$  dépendra peu de l'orientation du nanocristal ; par contre  $Y$  et  $C$  dépendent de  $\Theta$ .

La figure 4.3(a) trace les **courbes théoriques** de  $r$ ,  $Y$  et de  $C$  en fonction de  $d$  pour les deux orientations verticale (vert) et horizontale (bleu) ; les valeurs pour l'échantillon de référence sont tracées en traits pointillés.

Ces courbes montrent que, de façon inévitable, on perd sur le facteur  $Y$  ; par contre, pour notre valeur  $d = 80$  nm on gagne sur les facteurs  $r$  et  $C$ . Nous calculons une augmentation théorique du produit  $rYC$ , par rapport à l'échantillon de référence, d'un facteur 2,1 à 2,8 selon l'orientation, en bon accord avec le facteur moyen de 2,4 mesuré.

Il est alors possible de représenter les histogrammes de la figure 4.2(c) en supposant une distribution isotrope d'orientations  $\Theta$  et  $\Phi$  des nanocristaux (toujours décrits par un dipôle 2D) et en calculant la distribution des intensités  $rY(\Theta)C(\Theta)$  (voir détails du modèle dans [30]). On reproduit ainsi très bien les histogrammes expérimentaux (fig. 4.2(c), traits pleins).

Nous disposons donc d'une modélisation complète du couplage à la surface métallique, validée par nos résultats expérimentaux. Nous pouvons utiliser cette modélisation pour

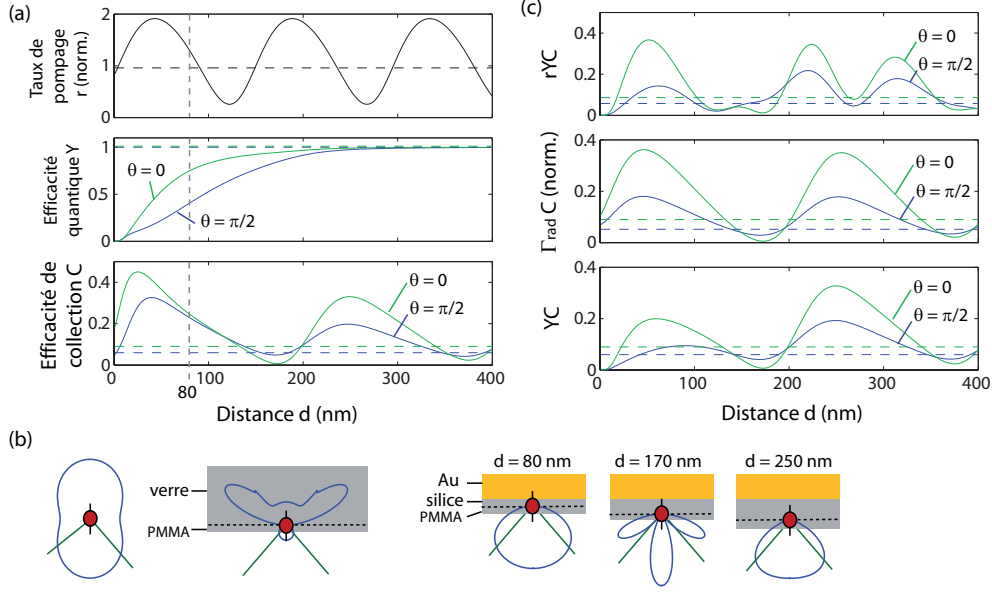


FIGURE 4.3 – (a) Valeurs théoriques du taux de pompage  $r$  (en unité normalisée  $r = 1$  en milieu homogène, l’excitation étant calculée comme une onde plane), de l’efficacité quantique  $Y$  (calculs de  $\Gamma_{rad}$  et  $\Gamma$  analogues à ceux de la figure 4.2(c)) et du pourcentage collecté  $C$  (diagramme de rayonnement calculé suivant [245] - tracés en (b) - et intégré sur l’angle solide de collection de l’objectif) en fonction de l’épaisseur  $d$  de la couche d’espacement de silice. (c) Tracé des facteurs de mérite théoriques  $rYC$ ,  $\Gamma_{rad}C$  et  $YC$  en fonction de  $s$  [16].

déterminer le **gain de signal attendu** en fonction de  $d$ . La section 1.3.3 a montré qu’il était nécessaire de distinguer les cas des excitations continue et impulsionnelle, en-dessous ou au-dessus de la saturation. En suivant le raisonnement de cette section et en y ajoutant le rôle de l’efficacité de collection, je trace sur la figure 4.3(c) le facteur de mérite adapté à chaque situation (pour nos nanocristaux dont l’efficacité quantique intrinsèque est proche de 100 %).

- Pour notre situation expérimentale (excitation continue en-dessous de la saturation), nous avons vu qu’il fallait considérer le facteur  $rYC$ , pour lequel un gain maximal de l’ordre de 2-4 est obtenu à  $d = 50, 220$  et  $310$  nm (grâce à la collection et à l’excitation) ;
- Par contre, si l’émetteur est excité de façon continue à saturation ( $r \gg \Gamma$ ), le taux d’émission de photons est environ  $\Gamma_{rad}$  si bien que le facteur de mérite devient  $\Gamma_{rad}C$ . Les valeurs optimales de  $d$  sont alors 50 et 250 nm (gain lié la collection).
- Enfin, dans la perspective d’une source de photons uniques, un autre facteur de mérite important peut être la probabilité, après excitation (saturée) par une impulsion laser, qu’un photon soit émis et collecté. Cette probabilité est donnée par  $YC$ , et sera maximale à  $d = 250$  nm.

*Finalement, cette section a montré qu’il était possible d’obtenir une amélioration du signal de fluorescence par couplage à une simple surface d’or plane. Une accélération du déclin a aussi été mesurée, cependant elle correspond principalement à l’excitation de*

*modes SPP. Ces modes SPP peuvent être excités par la composante de champ proche de l'émission du nanocristal mais ne sont pas couplés au rayonnement en champ lointain et ne peuvent donc pas être récupérés sous forme de rayonnement.*

*Il est donc souhaitable de modifier la configuration afin de permettre un couplage des SPP aux modes photoniques radiatifs. Pour ceci il est possible de remplacer la couche d'or épaisse par une couche de quelques dizaines de nanomètres sous laquelle on place un milieu de plus fort indice que la silice (configuration de Kretschmann), ou de perturber la couche d'or plane en introduisant un défaut ponctuel, une rugosité aléatoire ou une corrugation périodique. C'est cette dernière voie de la corrugation périodique qui est explorée dans le reste de ce chapitre.*

## 4.2 Echantillons de cristaux plasmoniques

### 4.2.1 Etat de l'art

Le couplage aux plasmons pouvant permettre d'**exalter l'absorption ou l'émission lumineuse**, de nombreuses **applications** peuvent être envisagées à condition de maîtriser le couplage des plasmons aux ondes lumineuses en champ lointain.

Dans le domaine de l'analyse biologique, la diffusion Raman exaltée en surface (SERS) a été mise en place sur des surfaces métalliques rugueuses dans les années 1970 ; des échantillons périodiques obtenus par électrodéposition dans une opale ont plus récemment été proposés afin d'améliorer la reproductibilité des mesures de SERS [246]. L'application à la biologie de l'exaltation de la fluorescence par les plasmons a aussi été étudiée [247–250].

Des diodes électroluminescentes ont été réalisées [251] en intégrant une couche de nanoparticules métalliques [252] ou une couche métallique rugueuse [253] ou 2D-périodique [254] ou plane et recouverte d'une couche de résine diélectrique 1D-périodique [255].

Dans le domaine des cellules solaires, où l'absorption doit être maximisée afin de minimiser la quantité de matériau absorbant (coûteux) nécessaire à la fabrication, l'ajout de nanoparticules métalliques ou d'une couche métallique périodique est envisagé afin à la fois de concentrer un champ électromagnétique intense sur de petits volumes et de coupler les plasmons au champ radiatif [256, 257].

Enfin, pour des études sur des émetteurs individuels comme celle décrite dans la section précédente, l'émission de photons uniques et la cryptographie quantique constituent une application potentielle.

La plupart de ces applications font appel à des surfaces nano-structurées sur une échelle macroscopique [257], qui peuvent être obtenues par nano-impression (LED de 5mm obtenue dans [254]) ou par holographie [258] mais aussi par des **techniques d'auto-assemblage**. De nombreuses études ont tiré parti du niveau de maturité de la synthèse de billes de silice et de leur dépôt en opales pour réaliser des structures métalliques périodiques 2D ou 3D.

Parmi les **structures 3D**, des opales de billes de silice comportant un coeur métallique ont montré, sur leurs spectres de transmission, à la fois une réflexion par les modes (111) de l'opale et une absorption par les plasmons localisés du coeur [259, 260], tandis que l'on calcule dans certains cas la possibilité d'une bande interdite complète [261, 262]. La réflectivité d'opales infiltrées d'argent [263] ou de nanoparticules d'or [264, 265] ou d'opales de billes à coquille d'or [266] a aussi été étudiée.

Parmi les **structures 2D**, certains auteurs ont aussi fabriqué des réseaux de pointes et nanotrous pour le SERS [246] et pour les cellules solaires [267, 268] par électrodéposition d'un métal *sous* une opale puis enlèvement de l'opale (qui sert donc de moule) ; des études optiques détaillées ont mis en évidence une transition entre des modes SPP pour une faible profondeur des trous et des modes plasmoniques localisés (LSP) pour des trous profonds [269, 270]. D'autres auteurs ont déposé une mince couche d'or sur une couche organisée de billes qui sert de masque et est ensuite enlevée pour faire apparaître un réseau de motifs triangulaires (technique désignée sous le nom de nanosphere lithography [271]).

La méthode que nous avons choisie consiste à recouvrir une opale d'une couche d'or. Dans le cas d'une couche *mince* déposée sur une opale mince ou sur une monocouche de billes, des effets de transmission optique extraordinaire (EOT) [272] à travers les interstices entre les billes ont été démontrés et attribués aux modes SPP [273–275]. Notre cas est celui d'une couche métallique optiquement épaisse déposée sur une opale, ce qui a été utilisé par exemple comme substrat de SERS et a permis d'obtenir des effets importants et reproductibles [276–278].

*L'objet de cette section est de réaliser, par réflectométrie, une analyse détaillée des propriétés plasmoniques de telles structures.*

## 4.2.2 Caractérisation structurelle

La structure des échantillons fabriqués est schématisée sur la figure 4.4(a) : une opale est recouverte éventuellement de silice, puis d'or. La couche d'or est opaque (épaisseur de 150-500 nm supérieure à l'épaisseur de peau dans le métal des SPP - environ 30 nm) si bien que l'opale, utilisée comme moule pour imposer un relief à la surface d'or, ne jouera aucun rôle optique.

L'observation des échantillons par AFM (fig. 4.4(b)) montre que la couche d'or conserve bien le **relief** ordonné imposé par l'opale. La période du motif est ici de  $390 \pm 10$  nm, en bon accord avec notre mesure préalable de la taille des billes de silice par étude goniométrique de l'opale :  $D = 395$  nm.

Le profil AFM de l'échantillon (fig. 4.4(c)) nous permet de définir la profondeur  $h$  du relief (ici,  $h = 90 \pm 10$  nm). Cette profondeur jouera un rôle important sur les propriétés plasmoniques des échantillons. En jouant sur l'épaisseur de la couche d'or, voire en déposant avant l'or une sous-couche de lissage de silice de 100 ou 200 nm, nous avons pu faire varier  $h$  de 55 à 150 nm (paramètres de fabrication décrits dans [28]).

La MEB permet d'observer les échantillons sur un champ un peu plus large (fig.

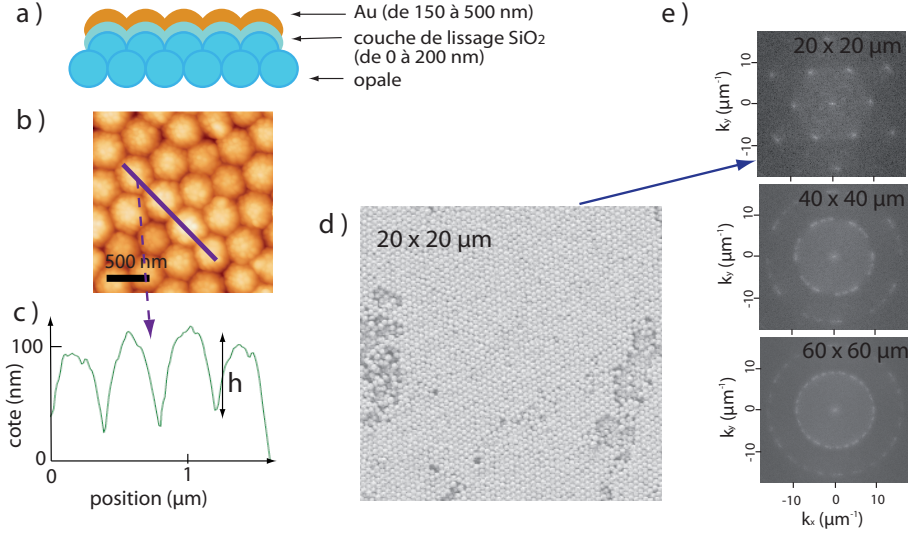


FIGURE 4.4 – (a) Structure générale des échantillons : une opale recouverte d’or avec une sous-couche de lissage éventuelle de silice (dépôt S. Chenot, INSP). (b) Image AFM (coll. E. Lacaze, INSP) d’un échantillon recouvert de 500 nm d’or et (c) profil correspondant, sur lequel on mesure une profondeur  $h = 90$  nm du relief. (d) Image MEB (D. Demaille, INSP) d’une portion de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  de cet échantillon. (e) Transformée de Fourier de trois portions de l’échantillon de côtés 20, 40 et  $60 \mu\text{m}$  [13].

4.4(d)). La plupart des échantillons décrits dans ce chapitre sont fabriqués à partir d’opales obtenues par sédimentation par A. Redkin à l’IMTHPM à Chernogolovka. Ces opales présentent une **juxtaposition de monodomains** ordonnés de quelques dizaines de microns, orientés aléatoirement l’un par rapport à l’autre. Nous retrouvons ces propriétés sur les images de MEB des opales recouvertes : une zone de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  (fig.4.4(d)) montre un seul domaine ordonné avec quelques défauts ponctuels, et sa transformée de Fourier est bien un réseau triangulaire de points (fig.4.4(e)) ; par contre, une zone plus large ( $40 \times 40$  puis  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ) présente plusieurs domaines d’orientations décorréliées, ce qui se traduit dans une transformée de Fourier de plus en plus isotrope. Les propriétés optiques de ces échantillons seront donc une combinaison des propriétés de cristal plasmonique liées à l’ordre microscopique et du caractère isotrope lié au désordre à l’échelle macroscopique.

### 4.2.3 Description théorique

Le couplage entre les modes SPP et les ondes lumineuses sera caractérisé par des mesures de spectres de réflexion résolus en angle et en polarisation. Afin de décrire le couplage d’un faisceau incident d’angle  $\theta$  aux modes SPP, nous utilisons un modèle valable dans la limite où  $h$  est très faible : la **relation de dispersion**  $\omega(|\vec{k}_{SPP}|)$  est supposée la même que pour une surface d’or plane :

$$|\vec{k}_{SPP}| = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{or}}{\epsilon_{or} + 1}}$$

et le réseau périodique intervient via la **relation d'accord de phase** :

$$\vec{k}_{\parallel} = \vec{k}_{SPP} + \vec{G}$$

où  $\vec{k}_{\parallel}$  est la composante horizontale du vecteur d'onde des photons incidents et  $\vec{G}$  un vecteur du réseau réciproque.

La figure 4.5 trace la relation de couplage  $\lambda(\theta)$  pour différentes valeurs de l'orientation  $\phi$  du faisceau incident ( $\phi$  n'est considéré qu'entre 0 et 30° en raison des symétries et invariances). Les vecteurs du réseau réciproque considérés sont les vecteurs  $\vec{G}_4$  et  $\vec{G}_5$  (définis sur la figure 4.5) - les autres vecteurs ne peuvent aboutir à un couplage que pour des longueurs d'onde plus courtes où l'absorption de l'or domine.

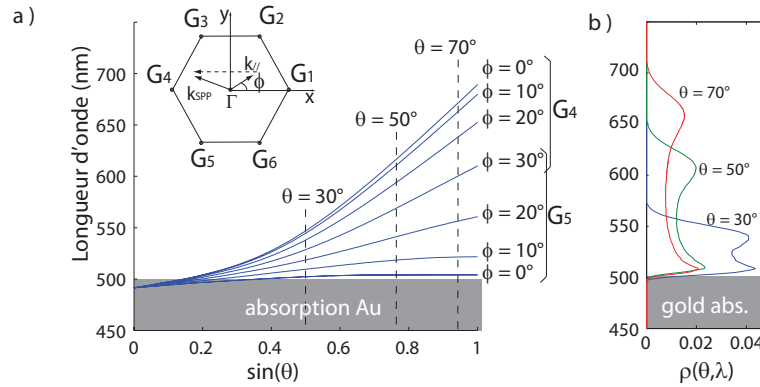


FIGURE 4.5 – (a) Valeurs théoriques des longueurs d'onde couplées aux SPP en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , obtenues en appliquant la relation d'accord de phase avec les vecteurs du réseau réciproques  $\vec{G}_4$  et  $\vec{G}_5$ , pour  $a = 390$  nm et pour différentes orientations du réseau  $\phi$  (le cas  $\phi = 30^\circ$  est axe de symétrie :  $\lambda_{G_4}(60 - \phi) = \lambda_{G_5}(\phi)$ ). (b) Densité de modes couplés  $\rho(\theta, \lambda)$ , obtenue en supposant une distribution d'orientations  $\phi$  uniforme, et intégrant aussi une dispersion gaussienne de largeur 10 nm des valeurs de  $a$  (voir [28]).

Pour les échantillons obtenus *par sédimentation*, une mesure de réflexion à l'échelle macroscopique sondera une juxtaposition de domaines d'orientations aléatoires, si bien que toutes les valeurs de  $\phi$  seront représentées. Une large bande spectrale sera donc couplée aux modes SPP. Supposant une distribution uniforme de  $\phi$ , on peut calculer (voir [28]) une densité de modes couplés. Cette densité est tracée sur la fig. 4.5(b) pour les valeurs  $\theta = 30, 50$  et  $70^\circ$ . Elle présente un continuum de modes couplés, avec deux pics plus importants correspondant respectivement aux modes  $\vec{G}_4$  et  $\vec{G}_5$ .

#### 4.2.4 Caractérisation par gonio-réflexométrie

La figure 4.6 trace les **spectres de réflexion** de l'échantillon considéré dans la figure 4.4 (pour lequel  $h = 90$  nm). La baisse de réflectivité en-dessous de 500 nm correspond à l'absorption de l'or massif.

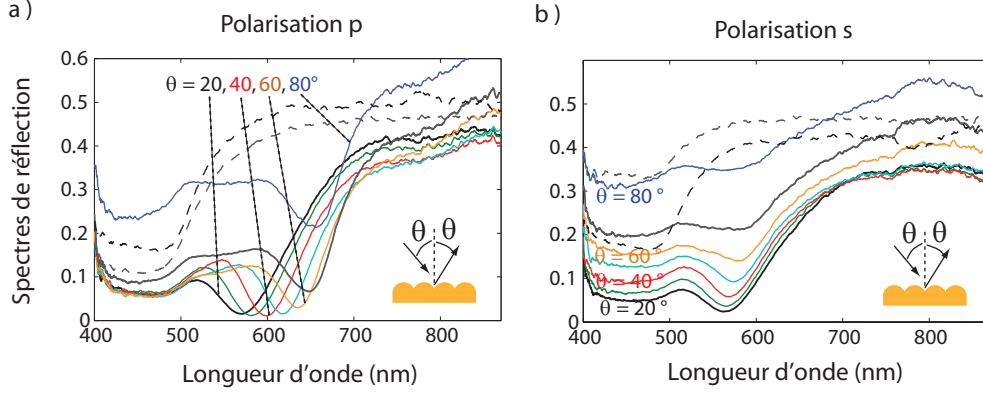


FIGURE 4.6 — . Traits pleins : spectres de réflexion en polarisations (a)  $p$  et (b)  $s$  d'un échantillon plasmonique de relief  $h = 90$  nm, pour des angles d'incidence de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $10^\circ$ . Traits pointillés : spectres de réflexion d'une surface d'or plane pour  $\theta = 20^\circ$  (noir) et  $70^\circ$  (gris) (divisé par 2 pour plus de lisibilité car la réflectivité des échantillons plasmoniques est limitée à cause de la diffusion des défauts de l'opale) (publié dans [13]).

Les spectres de **polarisation  $s$**  (fig. 4.6(b)) présentent un creux que, du fait de sa faible dépendance en  $\theta$ , nous avons associé à l'absorption de la lumière par un mode plasmonique localisé [28].

Les spectres de **polarisation  $p$**  (fig. 4.6(a)) présentent un creux que nous attribuons à l'absorption des photons par couplage au mode SPP associé au vecteur  $\vec{G}_4$ . L'absorption de la lumière par le mode SPP est proche de 100 %. La figure 4.7(a) trace la longueur d'onde de ce creux en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , pour différents échantillons de reliefs  $h$  différents, ainsi que la position du pic de densité de modes associée à  $\vec{G}_4$  calculée par la théorie développée au paragraphe précédent (en trait plein).

La relation de couplage expérimentale  $\lambda(\theta)$  est en **accord avec la théorie** pour les échantillons présentant un relief  $h$  faible. Ceci est cohérent avec le fait que la théorie repose sur la relation de dispersion des SPP sur une surface d'or plane et décrit donc des valeurs de  $h$  tendant vers 0. A mesure que  $h$  augmente, les modes expérimentaux s'éloignent de la courbe théorique ; ceci correspond à l'apparition d'une bande stoppante dans la relation de dispersion des plasmons, sous l'effet du relief périodique. Il est intéressant de constater que, pour des valeurs de  $h$  de l'ordre de 50-100 nm non négligeables devant  $a$ , notre courbe théorique constitue encore une bonne approximation des valeurs mesurées.

D'autre part, l'écart à la théorie est d'autant plus grand que la longueur d'onde est faible. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur de pénétration du SPP dans l'air (notée  $\delta$ ) diminue à basse longueur d'onde et n'est plus négligeable devant  $h$ . Cette hypothèse est soutenue par le tracé de  $\lambda$  en fonction du rapport  $h/\delta$  (fig. 4.7(b)). Pour tous les échantillons, la dépendance de  $\lambda$  en fonction de  $h/\delta$  est la même, ce qui suggère que  $h/\delta$  est bien le paramètre qui détermine la déviation de l'expérience à notre théorie.

Nous avons par ailleurs fabriqué d'autres échantillons à partir d'**opales obtenues**



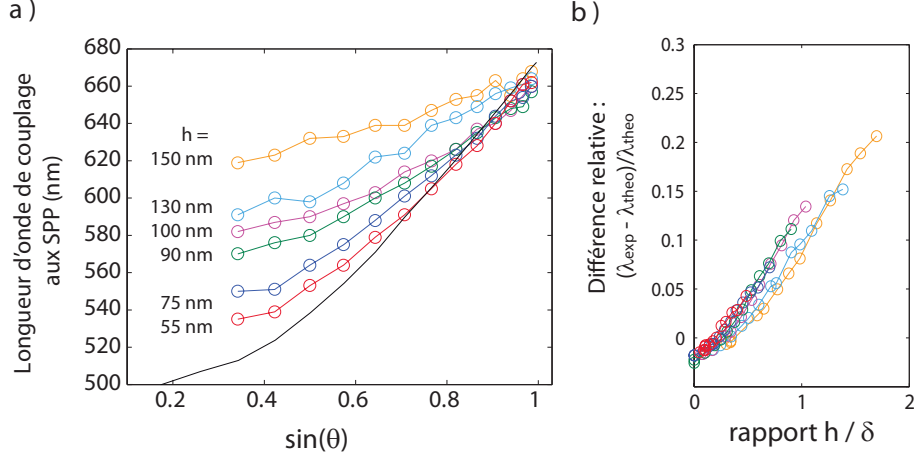


FIGURE 4.7 – (a) Points : longueurs d’onde expérimentales des creux de réflexion en polarisation  $p$ , en fonction de l’angle d’incidence  $\theta$ , pour six échantillons de reliefs  $h$  différents. Trait : relation de couplage théorique  $\lambda_{theo}(\theta)$  pour  $h$  tendant vers 0, obtenue comme le maximum de la densité de modes couplés  $\rho(\lambda, \theta)$  (fig. 4.5(b)). (b) Différence relative  $(\lambda_{exp} - \lambda_{theo})/\lambda_{theo}$  en fonction de l’épaisseur de peau du mode SPP dans l’air  $\delta$ . La légende de couleurs est la même que pour la figure (a). La valeur de  $\delta$  est extraite des mesures en posant  $(2\pi/\lambda)^2 = k_{SPP}^2 + (1/\delta)^2$  et  $k_{SPP} = (2\pi/\lambda) \sin \theta$

**par convection** à l’INSP. L’orientation du réseau est alors la même sur toute la surface d’un échantillon, ce qui permet d’observer une dépendance des spectres de réflexion en fonction de l’orientation  $\phi$  de l’échantillon. Les courbes  $\lambda(\theta)$  mesurées (voir [28]) varient en bon accord qualitatif avec la dépendance théorique en  $\phi$  tracée dans la figure 4.5(a).

D’autre part, si sur la figure 4.6(a) le couplage au mode  $\vec{G}_5$  n’est pas visible car il se trouve proche du domaine d’absorption de l’or massif, ce mode a pu être observé clairement sur des échantillons auxquels on a ajouté une couche de silice, car cette couche décale le couplage vers le rouge [28].

*Ainsi, les mesures de reflectométrie montrent un couplage de la lumière aux modes SPP. Bien que la profondeur  $h$  du relief soit importante, un modèle analytique combinant une relation d’accord de phase à la relation de dispersion d’une surface plane offre une bonne compréhension de la nature des modes observés, voire une approximation quantitative correcte pour des valeurs de  $h$  inférieures à 50-100 nm. La même logique sera suivie dans la section suivante pour décrire la luminescence de nanocristaux déposés sur les échantillons plasmoniques.*

## 4.3 Couplage aux nanocristaux

### 4.3.1 Etat de l’art

La fluorescence d’émetteurs déposés sur une surface métallique 1D-périodique a fait l’objet de diverses études depuis les années 1980-1990 visant à exalter l’excitation via les

SPP [279] ou à mettre en évidence une ré-émission via les SPP [280–285]. Ces dernières études ont vérifié le bon accord de la dépendance angulaire polaire [283, 284, 286] et azimuthale [285] de l’émission avec la relation de dispersion théorique des SPP et ont ainsi mis en évidence une bande interdite des SPP liée à la périodicité [284]. Le couplage à des réseaux 2D a aussi été considéré [287–289].

Dans le cas des nanocristaux [288, 290, 291], la luminescence n’a pas été étudiée sur des réseaux périodiques, par contre sur des surfaces rugueuses une augmentation du signal a été démontrée, avec notamment une disparition des états « éteints » du scintillement qui deviennent « brillants » du fait que le déclin radiatif devient compétitif avec l’effet Auger [239, 292, 293].

Dans la perspective d’utiliser le couplage aux SPP pour exalter l’émission lumineuse, la probabilité qu’un mode SPP excité donne lieu à l’émission d’un photon (probabilité que j’appellerai **efficacité d’extraction** des SPP) joue un rôle primordial. Cette quantité a cependant fait l’objet de peu d’études théoriques [294] et de très peu de mesures expérimentales [295–298], l’attention se portant le plus souvent sur l’augmentation globale du signal, notamment dans le cas des LED [251].

Pour les mesures, l’efficacité d’extraction a été évaluée en excitant la surface en configuration de Kretschmann et en comparant les faisceaux absorbés et réémis. Il s’agit donc d’une configuration expérimentale particulière qui n’est pas adaptée à toutes les situations, notamment aux cas de couches métalliques épaisses. Notre étude ci-dessous est à notre connaissance la première à évaluer l’extraction des SPP en utilisant l’émission en champ proche de fluorophores pour exciter les SPP.

### 4.3.2 Diagrammes de rayonnement

Nous avons utilisé, parmi les échantillons de cristaux plasmoniques décrits dans la section précédente, un échantillon de relief  $h = 90$  nm, recouvert d’une couche de 70 nm de silice. Cette épaisseur est choisie afin de permettre un couplage aux modes SPP mais pas aux modes de pertes LSW. Une goutte de solution de nanocristaux est déposée sur l’échantillon.

L’émission des nanocristaux est collectée par une fibre montée sur un bras rotatif d’angle  $\theta$  et munie d’un polariseur et analysée par un spectromètre. L’excitation est effectuée par un faisceau laser à 405 nm situé hors du plan de collection.

Ce dispositif permet de tracer les **diagrammes de rayonnement** :  $I_s(\theta, \lambda)$  et  $I_p(\theta, \lambda)$  en fonction de  $\theta$ . Dans la gamme spectrale d’émission des nanocristaux considérés (600–660 nm), les ondes lumineuses ne sont couplées pour cet échantillon qu’au mode  $\vec{G}_4$  (voir [28]), et uniquement en polarisation  $p$ . Nous prenons donc l’intensité  $I_s$  comme une référence de l’émission directe non liée aux SPP, et nous traçons les courbes  $I_p/I_s$  en fonction de  $\theta$  pour différentes  $\lambda$  (fig. 4.8(a)). Ces courbes présentent chacune un pic qui n’apparaît pas sur les courbes  $I_p/I_s$  des surfaces d’or planes et que nous associons à un supplément d’émission dans la polarisation  $p$  lié à l’excitation d’un mode SPP qui est ensuite rayonné grâce au réseau métallique.

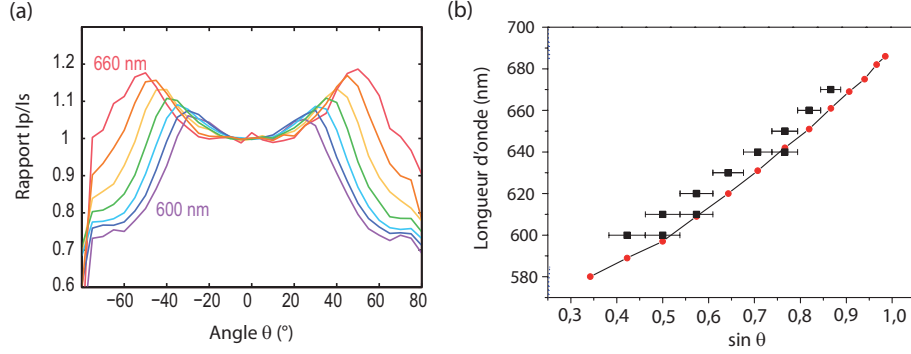


FIGURE 4.8 — (a) Rapport  $I_p/I_s$  en fonction de l'angle d'émission  $\theta$  pour des longueurs d'onde d'émission  $\lambda$  de 600 à 660 nm (par pas de 10 nm). (b) Carrés noirs : longueurs d'onde des pics d'émission (maxima de  $I_p/I_s$ ) attribués aux SPP en fonction de l'angle d'émission  $\theta$  ; ronds rouges : creux des spectres de réflexion spéculaire de l'échantillon (sans nanocristaux) en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  [8].

Le tracé de la dépendance  $\lambda(\theta)$  de ce pic (fig. 4.8(b), carrés) est en bon accord avec la relation de couplage aux SPP  $\lambda(\theta)$  (cercles) mesurée par réflectométrie comme dans la section précédente (le léger écart entre les deux courbes pourrait correspondre à un décalage du mode SPP par l'ajout de la couche dense de nanocristaux après la mesure de réflectométrie). Ceci confirme que nous observons bien un surplus d'émission lumineuse dû à la **récupération d'une partie des modes SPP excités**.

### 4.3.3 Estimation de l'efficacité d'extraction

A partir de ces données, nous avons mis en place un protocole permettant d'estimer l'efficacité d'extraction des SPP, c'est-à-dire la probabilité qu'une oscillation SPP excitée par un nanocristal donne lieu à l'émission d'un photon en champ lointain.

Compte-tenu des observations de la partie précédente, qui a montré la validité du modèle faisant l'**hypothèse**  $h \rightarrow 0$ , nous supposons que le comportement des échantillons est le même que celui de nanocristaux en présence d'une surface d'or plane (avec les taux de déclin  $\Gamma_{rad}$  et  $\Gamma_{SPP}$  calculés dans la première section de ce chapitre et les diagrammes de rayonnement calculés selon [245]) à l'exception de la présence supplémentaire d'une ré-émission par les SPP, en polarisation  $p$  uniquement, et dont on cherche à estimer l'efficacité.

La figure 4.9(a) compare les diagrammes de rayonnement en polarisation  $s$  mesurés (cercles) et calculés pour une surface d'or plane (trait plein). L'accord entre les courbes mesurées et calculées est très bon, ce qui valide notre hypothèse ci-dessus. Par contre, en polarisation  $p$  (fig. 4.9(b)), le signal mesuré est plus important que le signal calculé. Nous estimons donc le signal dû à la ré-émission par les SPP comme la différence entre le signal mesuré et le signal calculé. A partir de là (voir détails dans [28]), on estime l'**efficacité d'extraction des SPP**, qui varie continument de 4,5 % à 600 nm à 6 % à 660 nm. Il est à noter que l'exaltation plus ou moins forte de l'excitation par la surface

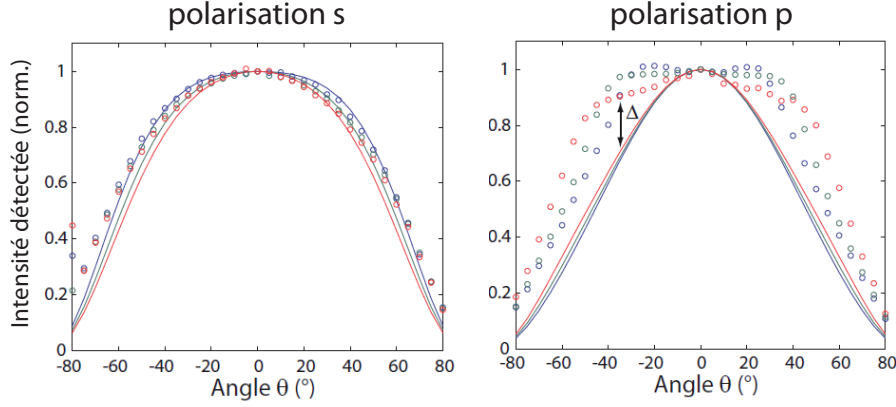


FIGURE 4.9 – Diagrammes de rayonnement en polarisation (a)  $s$  et (b)  $p$ , aux longueurs d’onde 600 (bleu), 630 (vert) et 660 nm (rouge), mesurés sur l’échantillon périodique (cercles) et calculés pour une surface d’or plane recouverte de 70 nm de silice (traits pleins). La portion attribuée à la ré-émission des SPP est indiquée par un  $\Delta$  [8].

métallique n’intervient pas dans ce calcul car il repose sur la comparaison de  $I_s$  et  $I_p$  excitées à la même puissance.

Ces valeurs d’extraction sont du même ordre que celles calculée par [294] ; l’augmentation de  $\tilde{\alpha}$  avec  $\lambda$  est cohérente avec la baisse attendue des pertes ohmiques dans l’or aux grandes longueurs d’onde. Malgré une efficacité d’extraction limitée, le **signal de luminescence mesuré total** (sommé sur toutes les directions) est augmenté de 15 (à 600 nm) à 20 % (à 660 nm) par rapport au cas théorique d’une surface d’or plane.

## 4.4 Microscopie PEEM

*Dans cette dernière partie, je décris les travaux engagés par H. Frederich et C. Lethiec en collaboration avec Ludovic Douillard et Fabrice Charra (IRAMIS, CEA) sur la caractérisation de nos échantillons plasmoniques par microscopie PEEM. Ces travaux, dont l’interprétation est toujours en cours, permettront de préciser les propriétés des modes plasmoniques décrits dans la partie 4.2 grâce à la résolution sub-longueur d’onde du PEEM.*

### 4.4.1 Etat de l’art : études plasmoniques par PEEM non-linéaire

La *microscopie de photoémission d’électrons* (photo-emission electron microscopy : PEEM) consiste à exciter optiquement un échantillon et à détecter, par un dispositif de microscopie électronique, les électrons photo-émis par l’échantillon. Cette méthode a eu de nombreuses utilisations en physique des surfaces depuis les années 1980 : suivi des processus de croissance, des réactions en surface, magnétisme etc. [303].

L'absorption d'un photon peut être beaucoup plus intense si ce photon est en **résonance avec un mode plasmonique** de l'échantillon, mais ces modes sont situés typiquement dans les domaines visible ou proche infrarouge, tandis que l'extraction d'un électron nécessite environ 4,5 eV pour Cu, Ag ou Au. C'est l'arrivée des lasers femtoseconde qui a rendu possible l'utilisation du PEEM pour la plasmonique en permettant, par des puissances de pompe élevées, des mécanismes de **PEEM non-linéaires** où les photons absorbés excitent chacun un plasmon et où 2 ou 3 photons aboutissent à l'extraction d'un électron [304–307]. Le signal détecté, avec une résolution spatiale de l'imagerie électronique de l'ordre de 20 nm, dépend du champ électrique local suivant  $|\vec{E}|^{2n}$  pour un mécanisme à  $n$  photons [307]. Le PEEM multiphotonique permet donc de cartographier le champ électrique d'un mode excité optiquement avec une résolution sub-longueur d'onde, sans l'introduction d'une sonde de champ proche qui pourrait perturber les modes très confinés [303, 305]. Cette méthode concerne principalement les surfaces métalliques mais a pu s'appliquer aussi aux guides d'onde diélectriques conducteurs (ITO) [308, 309]. L'utilisation d'une succession de deux impulsions laser contrôlées en phase a permis d'étudier la dynamique des plasmons [310–313].

L'application principale de cette technique en plasmonique a été la caractérisation des modes SPP ou LSP : pertes ohmiques d'un mode SPP en fonction de la méthode de dépôt du métal [314], modes très localisés (points chauds) permettant notamment l'exaltation du signal Raman [315], efficacité du couplage des SPP avec des modes guidés d'une couche d'ITO [309] ou avec des points chauds [313] ou des LSP de disques métalliques [311]. Il a aussi été possible d'exciter sélectivement certains modes plasmoniques par le contrôle de la polarisation ou de la forme temporelle de l'impulsion lumineuse [316, 317]. Différents types de structures métalliques ont été étudiées : surfaces planes [310, 314, 318] ; disques [319, 320], dimères de disques [316], croissants [305], bâtonnets [321], motifs fractaux [322] ou réseau 1D [313] obtenus par lithographie électronique ; îlots ponctuels ou allongés [307, 323, 324] ou clusters [306] obtenus par épitaxie auto-organisée d'argent ; surface métallique en dessous du seuil de percolation [325] ; billes [326, 327] ou nano-étoiles [317] métalliques colloïdales ; billes de polymère recouvertes d'argent [315, 328].

#### 4.4.2 Résultats expérimentaux

La figure 4.10(a) montre une image de PEEM obtenue sur un premier échantillon fabriqué par la méthode convective (détail des conditions et résultats d'observation rapporté dans [25]) et présentant des craquelures importantes probablement liées à un séchage mal contrôlé de l'opale lors de son dépôt. On distingue sur cette image :

- des points chauds dispersés de façon aléatoire (des observations complémentaires suggèrent que ces points chauds apparaissent, par effet de pointes, au niveau des points de contact entre les billes),
- des franges de période 450 nm perpendiculaires au faisceau laser incident (encart de la figure 4.10(a)) ; ces franges sont excitées de 770 à 900 nm en polarisation  $p$  uniquement et gardent toujours la même période de 450 nm égale à la période du réseau métallique.

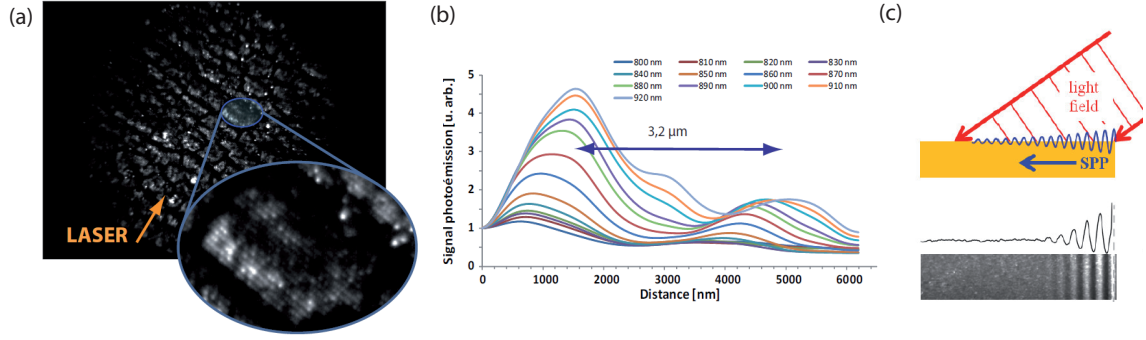


FIGURE 4.10 – (a) Image de PEEM d'échantillon (taille des billes : 450 nm) excité en polarisation  $p$  par un laser titane :saphir à 800 nm à un angle d'incidence de  $73^\circ$  dans le sens indiqué par la flèche jaune, avec un champ de vue de  $50 \mu\text{m}$  [25]. (b) Profil de l'image de PEEM (sur la portion d'image agrandie en (a)) à différentes longueurs d'onde, prise dans le sens d'incidence du laser à partir de l'arête de l'échantillon, pour différentes longueurs d'onde d'excitation. (c) Schéma des battements entre plasmon de surface et photon incident tiré de la référence [310].

- des franges de période environ  $3\text{--}5 \mu\text{m}$ , visibles surtout sur une coupe de l'image (fig. 4.10(b)) ; ces franges sont excitées en polarisation  $p$  uniquement, de 820 à 1000 nm avec un interfrange à peu près constant.

Nous attribuons ces deux types de franges à l'excitation de modes SPP. Ces modes sont excités sur une large plage spectrale alors que la relation d'accord de phase impose, à l'incidence de  $73^\circ$  du laser, qu'ils ne soient excités qu'à 770 nm (comme mesuré par goniorélectrométrie). Ceci peut s'expliquer par une levée de la condition d'accord de phase liée à la rupture de périodicité par les craquelures : les craquelures jouent donc le rôle de **lanceurs de plasmons**. L'introduction d'une marche (rebord, fente, bande de diélectrique...) sur la couche métallique comme lanceur de plasmons a souvent été utilisée dans la littérature, notamment pour les études de PEEM [310, 314, 318]. Cette explication est confirmée par la plus forte intensité du signal juste après les craquelures (encart de la fig. 4.10(a)).

Dans le cas de l'excitation (toujours via un lanceur) de plasmons sur une surface métallique plane, le mode SPP excité varie en  $\cos(\omega t - \vec{k}_{SPP} \cdot \vec{r})$ , et le PEEM ne peut a priori détecter que sa moyenne, qui est uniforme. Cependant, les interférences entre les plasmons et les photons incidents (fig. 4.10(c)) donnent lieu à des **franges de battements** clairement observables [310, 313, 314, 321] et permettant de remonter à  $k_{SPP}$  avec un bon accord à la théorie. Pour une surface métallique périodique, par contre, le mode plasmonique se présente sous la forme d'une fonction de Bloch :  $\psi(\vec{r}) \exp(\omega t - \vec{k}_{SPP} \cdot \vec{r})$  où  $\psi(\vec{r})$  est une fonction de même période que le réseau. La moyenne temporelle de cette fonction est donc un motif de même période que le réseau, ce qui explique les franges de 450 nm. Les franges de  $3\text{--}5 \mu\text{m}$  peuvent s'expliquer par des battements entre le mode SPP et le faisceau laser incident : le calcul théorique [25] prévoit une période de battements de 4 à  $5 \mu\text{m}$  entre 910 et 1000 nm (une comparaison plus précise à la théorie est difficile en raison de l'incertitude de mesure des battements et du caractère approché du modèle valable pour  $\hbar$  très faible).

*L'imagerie PEEM révèle donc des phénomènes (présence de points chauds, rôle de lanceur des craquelures) qui dépassent les observations de goniométrie et montrent notamment le rôle des différents niveaux de désordre. Pour trois autres échantillons nous avons pu observer des points chauds mais pas de modes SPP, peut-être parce que ces échantillons, de meilleure fabrication, ne présentaient pas de craquelures ; des études sont en cours pour expliquer ces différences.*

## Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, j'ai décrit le couplage de nanocristaux fluorescents à des surfaces d'or. Dans un premier temps, des surfaces planes ont été considérées. Dans cette configuration expérimentalement et théoriquement bien maîtrisée, nous avons pu réaliser des mesures à l'échelle du nanocristal individuel qui ont montré un bon accord avec les modèles analytiques et mis en évidence une exaltation du signal détecté d'un facteur de l'ordre de 2 à 3 selon l'orientation du nanocristal. Une analyse théorique a confirmé qu'il était possible de tirer parti de l'amélioration de l'excitation et de l'efficacité de collection pour obtenir une amélioration du signal lumineux mesuré, que ce soit à forte ou faible puissance d'excitation.

Cependant, une partie de l'émission est perdue sous forme de plasmons de surface. Une solution consiste donc à remplacer la surface métallique plane par une surface portant un relief périodique (constituant donc un cristal plasmonique), de sorte que les plasmons de surface puissent être re-rayonnés. Nous avons fabriqué des échantillons, présentant une structuration de période 400 nm sur une échelle centimétrique, en déposant une couche d'or sur une des opales artificielles décrites au chapitre 3, utilisée comme substrat périodique auto-assemblé.

Par goniospectroscopie, nous avons montré un couplage des ondes lumineuses aux plasmons, qui se traduit par une forte absorption lumineuse sur une large gamme spectrale et angulaire. Les modes de couplage principaux peuvent être interprétés par un modèle analytique combinant la relation de dispersion d'une surface plane et la relation d'accord de phase liée au réseau. L'accord avec le modèle est d'autant meilleur que la profondeur du relief est petite, et un accord quantitatif raisonnable est obtenu y compris pour des profondeurs non négligeables de 50-100 nm. Il serait intéressant de comparer ces propriétés plasmoniques avec celles de réseaux de particules métalliques disjointes : disques [300, 301] ou bâtonnets [302] obtenus par lithographie électronique, triangles obtenus par dépôt d'or sur une couche de billes utilisées comme masque [271, 299] etc.

Nous avons déposé des nanocristaux sur un de nos échantillons et montré un supplément d'émission, en polarisation p, lié à la ré-émission via les modes plasmoniques. En tirant toujours parti de la proximité de cette situation avec celle d'une surface plane, nous avons développé une interprétation quantitative des résultats qui nous a permis d'estimer le taux d'extraction des plasmons. Pour nos échantillons, nous trouvons un taux d'extraction limité, de l'ordre de 5 % sur la gamme 600-660 nm, ce qui augmente de 15-20 % le signal total émis. Une amélioration de cette valeur pourra être obtenue en optimisant le choix de la longueur d'onde et du relief  $h$  ou en remplaçant l'or par

l'argent dont les pertes sont plus faibles.

Afin de préciser les mécanismes d'excitation optique des plasmons et le couplage entre modes propagatifs et localisés, des mesures de PEEM sont mises en oeuvre en collaboration avec L. Douillard et F. Charra au CEA. La PEEM permet d'imager, avec une résolution sub-longueur d'onde, la distribution de champ électrique des modes plasmoniques excités par un faisceau lumineux. Les résultats montrent les contributions à la fois des modes SPP et des modes plasmoniques localisés (points chauds), et l'importance des défauts à petite échelle (effets de pointes entre les billes) comme à grande échelle (rôle de « lanceur » des craquelures). Ces travaux se poursuivent afin d'éclaircir les résultats obtenus et sont un élément de la thèse de Guillaume Binard, débutée en 2014 sous la direction d'A. Maître.



# Chapitre 5

## Couplage déterministe de nanocristaux à une nano-antenne optique

### Introduction

Le chapitre 4 a abordé le couplage d'émetteurs lumineux à une surface métallique, plane ou de relief périodique. D'autres géométries de structures métalliques ont été étudiées afin d'optimiser le confinement du mode plasmonique (pour exalter le champ électrique) et son diagramme de rayonnement. Ces structures ont été rassemblées sous le terme de **nano-antennes optiques**, l'antenne étant définie comme un dispositif permettant de faciliter le couplage entre un oscillateur électrique local et les ondes propagatives du champ électromagnétique [329]. L'accent est mis en général sur le confinement du mode et le contrôle de son diagramme de rayonnement ; un facteur de qualité élevé n'est pas recherché (ni accessible en raison des pertes ohmiques), ce qui permet un bon couplage sur une large bande spectrale.

Si les antennes sont couramment utilisées pour l'émission et la réception des ondes radio, leurs analogues dans le domaine visible n'ont pu être abordés que depuis quelques années [330] car leurs dimensions doivent être contrôlées de façon précise à des échelles de l'ordre de la longueur d'onde ou inférieures. Le positionnement de l'émetteur lumineux par rapport à l'antenne est un aspect particulièrement délicat du couplage.

Dans ce chapitre, je décris la fabrication et la caractérisation d'antennes "patch" couplées à des agrégats de nanocristaux, réalisées en collaboration avec J.-J. Greffet et F. Marquier à l'Institut d'Optique (IOGS) et P. Senellart au Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN) ainsi que B. Dubertret (ESPCI), dans le cadre de la thèse de Chérif Belacel.

- La première partie présente la géométrie et les performances théoriques de ces antennes.
- La seconde partie décrit le protocole de préparation des échantillons et de positionnement déterministe des antennes.

- La troisième partie détaille la caractérisation des propriétés d’émission des agrégats couplés aux antennes.

## 5.1 Nanoantennes métalliques

### 5.1.1 Etat de l’art

La réalisation d’**antennes dans le domaine visible** peut tirer parti des concepts et géométries développés pour les antennes radio. Elles présentent cependant des différences notables. En particulier, le rôle des plasmons doit être pris en compte et la dissipation des plasmons par effet Joule est une source de pertes potentiellement importantes. D’autre part, la gamme de géométries disponibles est limitée par les capacités de nanofabrication [334] ; notamment, tandis qu’une antenne radio est alimentée par une source électrique qui lui est reliée par une ligne de transmission, l’antenne optique sera excitée par un nano-émetteur situé à proximité de l’antenne mais sans contact électrique. La réflexion sur l’analogie entre antennes radio et électriques peut porter notamment sur l’adaptation d’impédance entre la source et l’antenne [331, 332], le tenseur de Green du champ électrique pouvant être l’analogie de l’impédance [333].

Le couplage d’un nano-émetteur à une antenne joue plusieurs rôles. D’une part, il facilite la collection de l’émission en contrôlant sa **directivité** [37]. D’autre part, en concentrant les modes du champ électromagnétique, il **exalte l’excitation ou l’émission lumineuse** (termes  $r$  et  $\Gamma_{rad}$  du modèle de la section 1.3.3).

Si la concentration du champ a été démontrée par des nanosphères diélectriques [335], et si des micropiliers [336, 337] ou des guides d’onde 1D de cristal photonique [338–343] peuvent rediriger efficacement l’émission de boîtes quantiques, les structures métalliques permettent une concentration sur de plus petits volumes, mais au prix de pertes ohmiques dans le métal (terme  $\Gamma_{nr,metal}$  supplémentaire), si bien qu’il faut distinguer dans une réalisation pratique le rôle de ces différents effets [344, 345], comme cela a été décrit dans la section 1.3.3 et appliqué dans la section 4.1 au cas d’une surface métallique plane.

Différentes **géométries** d’antennes ont été fabriquées : nanobilles [346–348], nanobâtonnet [349, 350], trou dans une surface métallique [351, 352] éventuellement entouré de corrugations [353], dimère constitué de deux disques [354, 355], deux billes [356, 357], deux ellipses [358] ou de deux triangles en ”noeud papillon” (bowtie) [359–361], antenne de type Yagi-Uda [362]...

Sur des émetteurs individuels, des exaltations du taux de pompage de l’ordre de 8 [345, 353], du taux de déclin de l’ordre de 6 [352] ou 20-30 [346, 347, 361] voire 50-200 [356] et de l’intensité détectée de l’ordre de 1 [345], 7 [352], 20 [347], 30 [348, 357], 120 [353] et jusqu’à 1300 [361] ont été rapportées. Pour une nanobille, la variation de l’intensité en fonction de la distance à la bille a été modélisée et comparée avec succès à l’expérience [348]. D’autre part, un effet des antennes sur la direction ou la polarisation d’émission a été démontré [350, 351, 362, 363].

Différentes techniques ont été employées pour fabriquer ces antennes, par des approches bottom-up [346–348, 364] ou top-down (lithographie électronique [358, 361, 362], sonde ionique focalisée [349, 350, 353, 360]). Quelle que soit l’approche choisie, le **positionnement de l’émetteur** par rapport à l’antenne constitue un défi significatif. Souvent, le placement des émetteurs est aléatoire et une étape de post-sélection est nécessaire pour trouver des émetteurs correctement positionnés ; le mouvement brownien de molécules en solution au-dessus de l’antenne est aussi utilisé [335]. Le placement contrôlé d’un nanocristal sur une antenne dimère [345] ou Yagi-Uda [362] a pu être obtenu par une combinaison de lithographie électronique et de fonctionnalisation chimique. Plus couramment l’antenne a été accrochée [347, 348, 365] ou fabriquée [349–351, 360, 361, 363] sur une pointe amenée à proximité de l’émetteur ; la nanomanipulation par AFM [346] a aussi été utilisée. L’accrochage par une molécule ou un brin d’ADN offre des perspectives prometteuses [356, 357, 364, 366–368].

*La géométrie d’antenne utilisée dans notre étude permet à la fois l’accélération du déclin et le contrôle de la direction d’émission, comme le montreront les calculs théoriques de la partie suivante ainsi que les résultats expérimentaux. Nous verrons que ces structures présentent en outre l’intérêt majeur de pouvoir être fabriquées par des procédés de lithographie optique permettant un bon contrôle de la position de l’émetteur.*

### 5.1.2 Description de l’antenne patch

En 2010, J.-J. Greffet et al. ont proposé l’utilisation d’une géométrie d’**antenne « patch »** [369] ; ce type d’antennes constituées d’un élément plan (carré, disque...) comme élément rayonnant placé au-dessus d’une surface plane, est utilisé dans de nombreux domaines de télécommunications pour sa simplicité de production industrielle et d’utilisation en réseau. Greffet et al. ont montré théoriquement que, pour un émetteur couplé à un disque métallique, voire inséré entre deux disques métalliques, il était possible d’obtenir à la fois une forte localisation des modes d’oscillations plasmoniques au niveau de l’émetteur, donc un bon couplage entre l’émetteur et l’antenne, et une bonne directivité de l’émission. Le facteur de qualité des modes plasmoniques est de l’ordre de 10, ce qui permet un couplage sur une large bande.

La **géométrie retenue** pour notre étude est schématisée sur la figure 5.1(a). L’émetteur est compris entre une couche d’or d’épaisseur 200 nm (optiquement épaisse) et un disque d’or de 20 nm d’épaisseur et de rayon choisi entre 0,7 et 1,1  $\mu\text{m}$ . L’espacement est assuré, de part et d’autre de l’émetteur, par deux couches de silice de 15 nm. Cette épaisseur est choisie de sorte que l’émetteur soit couplé aux modes plasmoniques de l’antenne mais pas aux modes de pertes LSW décrits au chapitre précédent. La couche d’or inférieure de 200 nm assure que l’émission est réfléchie vers le haut où sera placé l’objectif du microscope.

Dans ces conditions, l’équipe de J.-J. Greffet a calculé le **facteur d’accélération du déclin** pour un dipôle (1D) orienté parallèlement (facteur  $F_{\parallel}$ ) ou perpendiculairement ( $F_{\perp}$ ) à la surface de l’échantillon (fig. 5.1(b)). Ce facteur est élevé en raison du couplage

de l'émetteur aux modes d'oscillations de l'antenne ; celui-ci est plus fort pour un émetteur perpendiculaire à la surface.

Pour les plus petits diamètres, la dépendance de  $F$  en fonction du diamètre du disque présente des résonances [369], correspondant à un effet de confinement du mode plasmonique dans le sens horizontal. Pour un diamètre de l'ordre du micron, ces résonances s'amortissent et les facteurs  $F_{\parallel}$  et  $F_{\perp}$  tendent vers des valeurs asymptotiques respectives de l'ordre de 70 et 4. D'importants effets d'accélération du déclin pourront donc être mesurés.

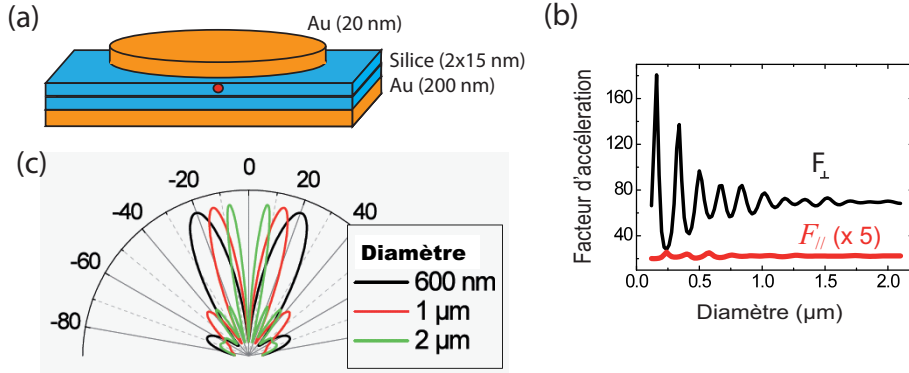


FIGURE 5.1 – (a) Schéma théorique de l'antenne patch, (b) facteur d'exaltation du déclin  $F$  calculé en fonction du diamètre, (c) diagrammes de rayonnement calculés pour des antennes de diamètre 600 nm (noir), 1  $\mu$ m (rouge) et 2  $\mu$ m (vert) (calculs réalisés dans l'équipe de J.-J. Greffet à l'IOGS).

Le **diagramme de rayonnement** de l'antenne est tracé pour plusieurs diamètres du disque (fig. 5.1(c)). Ce diagramme, correspondant à la diffraction en champ lointain du champ électromagnétique au niveau du disque, est concentré dans une ouverture numérique d'autant plus restreinte que le diamètre du disque est grand. Pour des diamètres de 600-2000 nm, l'émission est concentrée dans un cône de 30-10°.

## 5.2 Fabrication des échantillons

Les émetteurs utilisés pour cette étude [11] sont des nanocristaux de CdSe/CdS (diamètre du coeur 3 nm, épaisseur de la coquille 5 nm), très stables et brillants, émettant à 630 nm. Puisque le couplage à l'antenne dépend de l'orientation de l'émetteur, nous nous affranchissons dans un premier temps de cet effet en travaillant sur des **agrégats de nanocristaux**. Ces agrégats sont obtenus en mélangeant la solution de nanocristaux à de l'isopropanol, dans lequel ils sont peu solubles. Par AFM (collaboration avec E. Lacaze, INSP), nous avons estimé les dimensions de ces agrégats à 10-25 nm d'épaisseur et 30-50 nm dans le plan, si bien que chaque agrégat contient de l'ordre de 50 ou 100 nanocristaux. Les nanocristaux étant de forme sphérique, nous supposons que chacun s'oriente de façon aléatoire au sein de l'agrégat.

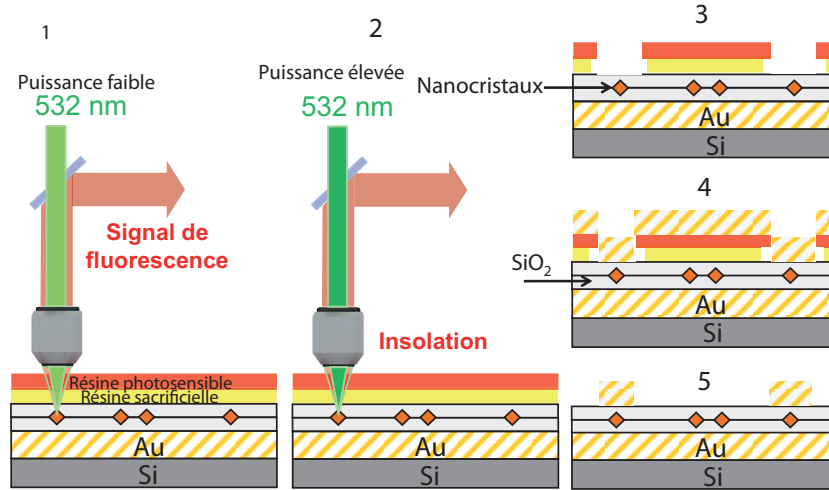


FIGURE 5.2 – Schéma du protocole de lithographie *in situ* utilisé au LPN pour la fabrication d'antennes couplées à des agrégats de nanocristaux.

La question du **positionnement déterministe** d'un émetteur par rapport à une nanostructure a été abordée dans les années 2000 pour le couplage à une cavité optique (voir état de l'art au chapitre 7). En 2008, P. Senellart (LPN) a élaboré pour le couplage d'une boîte quantique à un micropilier une méthode de photolithographie *in situ* consistant à fabriquer une couche de boîtes quantiques entre deux miroirs de Bragg, recouvrir d'une résine photosensible, repérer par microphotoluminescence une boîte quantique, exposer la zone repérée par une impulsion lumineuse plus intense pour insoler un disque dans la résine, et enfin révéler pour obtenir un pilier autour de la boîte [370].

Pour le couplage d'émetteurs à des antennes, le protocole de lithographie *in situ* a été adapté par Pascale Senellart à la géométrie des antennes et à la longueur d'onde visible des nanocristaux. Il consiste (fig. 5.2), sur le dispositif de microphotoluminescence du LPN, à (a) balayer l'échantillon par un laser à 532 nm à faible puissance afin de repérer la position d'un émetteur fluorescent avec une précision de  $\pm 50$  nm, (b) augmenter la puissance du laser pour exposer un disque dans la couche de résine photosensible, (c) révéler la résine, (d) déposer une couche d'or et (e) enlever la résine restante. Par ce moyen, et en variant la durée d'exposition de la résine, des antennes de diamètre 1,4 à 2,1  $\mu\text{m}$  ont été fabriquées.

## 5.3 Résultats expérimentaux

### 5.3.1 Mise en évidence et caractérisation du couplage

La figure 5.3(b) montre l'**image de fluorescence** d'une portion de l'échantillon d'agrégats de nanocristaux couplés à des antennes. La comparaison avec une image en réflexion de lumière blanche (fig. 5.3(a)) permet de repérer la position d'une antenne, et

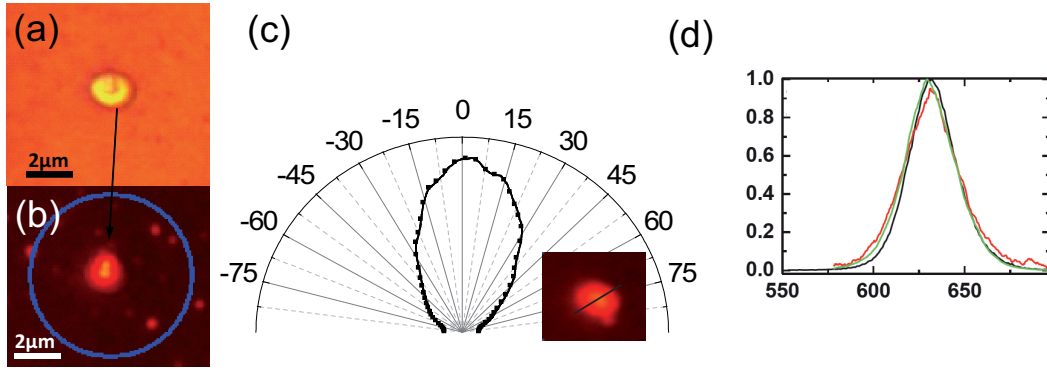


FIGURE 5.3 – Images (a) en réflexion de lumière blanche et (b) de photoluminescence (excitation lampe à mercure 438 nm) d’une portion d’échantillon portant une antenne. (c) Diagramme de rayonnement d’une antenne de diamètre  $1,6\ \mu\text{m}$  mesuré par imagerie dans le plan de Fourier. (d) Spectres d’émission d’un nanocristal isolé (noir), d’un agrégat (rouge) et d’un agrégat couplé à une antenne (vert) (observations effectuées à l’IOGS) [11].

montre que l’émission pour un agrégat couplé à une antenne est plus intense que celle des agrégats voisins sur lesquels on n’a pas fabriqué d’antenne et qui apparaissent comme des points rouges plus petits et moins brillants. Le fait que l’émission soit répartie sur toute la surface de l’antenne indique que l’émission lumineuse se fait bien principalement par l’intermédiaire des modes plasmoniques de l’antenne, et non uniquement de façon radiative directe.

Le **diagramme de rayonnement**, mesuré en plaçant une caméra dans le plan de Fourier de l’émetteur (fig. 5.3(c)), est concentré sur un cône de  $\pm 30^\circ$ . Ce diagramme ne présente pas les deux lobes des diagrammes théoriques de la figure 5.1(c), probablement en raison de l’extension spatiale horizontale de l’agrégat, chaque position dans le plan excitant des modes de diagrammes de rayonnement différents. Le diagramme de rayonnement expérimental est raisonnablement bien reproduit par les calculs théoriques à condition de prendre en compte l’extension latérale de l’agrégat et son décalage par rapport à l’axe de l’antenne : le meilleur ajustement est obtenu en supposant un agrégat cylindrique de rayon 50 nm (et de hauteur 10 nm) et désaxé de 15 nm, ce qui paraît raisonnable compte tenu des dimensions latérales des agrégats (30-50 nm) et de la précision ( $\pm 50$  nm) du positionnement déterministe.

Enfin, le **spectre d’émission** de l’agrégat sous antenne (fig. 5.3(d), courbe verte) est peu différent du spectre d’émission d’un nanocristal individuel ou d’un agrégat isolé, ce qui montre que le couplage se fait sur une **large bande spectrale**.

### 5.3.2 Facteurs d’exaltation

Les **courbes de déclin** des agrégats sous antenne sont mesurées par le dispositif de microphotoluminescence résolue en temps (fig. 5.4(a) ; courbes rouges tracées pour

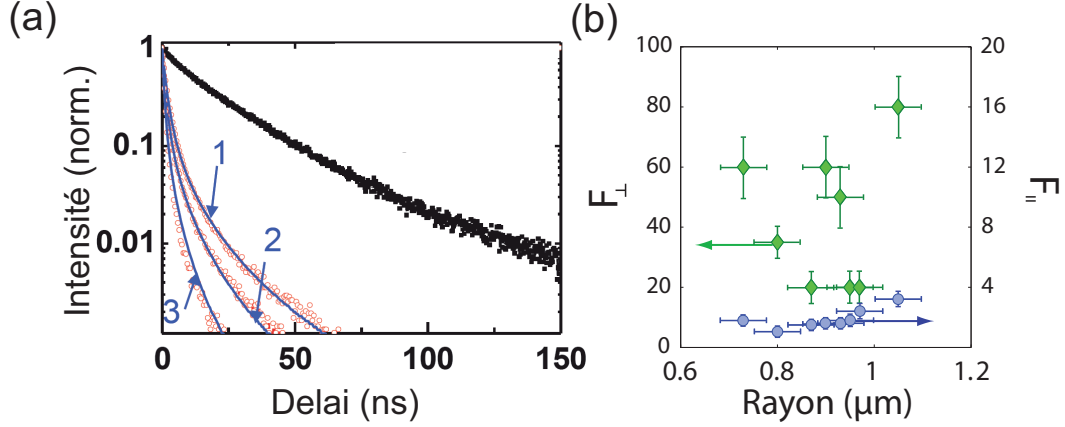


FIGURE 5.4 – (a) Courbes de déclin d’agrégats individuels de nanocristaux respectivement en matrice homogène de silice (noir), et couplés d’une antenne de diamètre 1,6, 1,9 et 2,2  $\mu\text{m}$  (rouge, 1, 2 et 3), les trois dernières étant ajustées par le modèle théorique (bleu). (b) Valeurs de  $F_{\parallel}$  et  $F_{\perp}$  obtenues par ajustement des données expérimentales, tracées en fonction du diamètre de l’antenne [11].

trois antennes de diamètres différents) ; la résolution temporelle (largeur de l’impulsion laser + photodiodes + électronique de comptage) est de l’ordre de 500 ps. Le déclin est très nettement accéléré par rapport au déclin d’un agrégat en milieu homogène (courbe noire).

Afin d’interpréter ces données, nous avons tout d’abord analysé la fluorescence de nanocristaux individuels et d’agrégats **sur substrat de verre** (sans antenne) (voir [26]).

Un nanocristal individuel de CdSe/CdS présente une succession d’états « brillants » et « gris » (environ 4 fois moins brillants) attribuée à une succession d’états neutres et chargés du nanocristal. Le temps de déclin de l’état gris (1,5 ns) est beaucoup plus court que celui de l’état brillant (50 ns) (voir fig. 1.2), ce qui est généralement expliqué par un canal supplémentaire de déclin non radiatif pendant l’état gris, dû à la charge supplémentaire présente dans le nanocristal (effet Auger). Cependant, la composante rapide liée à l’état gris est très peu visible dans la courbe de déclin d’un nanocristal individuel, du fait que les états gris sont à la fois moins brillants et plus rares. La contribution des états gris sera donc négligée ici.

Par ailleurs, le temps de déclin  $1/\Gamma$  mesuré varie d’un nanocristal à l’autre avec un écart-type de l’ordre de 30 %. Ceci explique qu’un agrégat de nanocristaux en matrice homogène de silice (fig.5.4(a), courbe noire) présente un déclin non exponentiel. Cette courbe expérimentale est bien décrite par un modèle supposant une **distribution gaussienne des taux de déclin**  $\pi_1(\Gamma) \propto \exp(-(\Gamma - \Gamma_c)^2/2w_c^2)$ . D’un agrégat à l’autre, des valeurs similaires de  $\Gamma_c = 0,052\text{--}0,058\text{ ns}^{-1}$  et  $w_c = 0,017\text{--}0,02\text{ ns}^{-1}$  sont obtenues en ajustant la courbe de déclin, en bon accord avec la dispersion de temps de déclin mesurée sur les nanocristaux individuels.

En ajustant de la même façon les courbes de déclin des antennes par un modèle

incluant une distribution gaussienne  $\pi_1(\Gamma)$ , on trouve, par rapport aux valeurs mesurées dans la silice, un facteur d'accélération  $F = 5-14$ . Chaque agrégat contient un ensemble de nanocristaux d'orientations aléatoires, et chaque nanocristal est un dipôle 2D, si bien que l'on attend des valeurs de déclin comprises entre  $F_{\parallel}$  (les 2 dipôles sont horizontaux) et  $(F_{\parallel} + F_{\perp})/2$  (1 dipôle horizontal et 1 dipôle vertical), soit, d'après les calculs théoriques pour ces diamètres d'antennes, entre 4 et 37.

Nous avons élaboré un second modèle plus précis incluant une distribution aléatoire de l'orientation  $\Theta$  des nanocristaux (dipôles 2D) par rapport à l'axe de l'antenne. Nous avons aussi introduit la distribution intrinsèque de temps de déclin  $\pi_1(\Gamma_Q)$  en milieu homogène (avec les valeurs  $\Gamma_c$  et  $w_c$  mesurées dans la silice). La courbe de déclin sera donc une somme de toutes les courbes de déclin correspondant à des valeurs de  $\Gamma_Q$  en milieu homogène et de toutes les orientations  $\theta$ , et finalement (voir calcul dans [26]) les deux seuls paramètres ajustables sont les facteurs d'accélération d'un dipôle linéaire vertical  $F_{\perp}$  et horizontal  $F_{\parallel}$ . Les courbes de déclin expérimentales des antennes sont bien reproduites par ce modèle (fig. 5.4(a)) et les **facteurs**  $F_{\perp}$  et  $F_{\parallel}$  sont extraits respectivement avec une précision de 10 et 1.

Le tracé des accélérations  $F_{\perp}$  et  $F_{\parallel}$  mesurées en fonction du rayon de l'antenne (fig. 5.4(b)) montre des variations importantes, alors que la courbe théorique (fig. 5.1(b)) présente peu de variations dans cette gamme de rayons. Les valeurs expérimentales maximales de  $F_{\perp}$  et  $F_{\parallel}$  (resp. 60-80 et 3-4) sont du même ordre que les valeurs théoriques. Pour les autres antennes, les valeurs mesurées sont plus faibles ; nous l'attribuons à une distance plus grande entre la couche d'or inférieure et le disque d'or, liée à l'épaisseur non négligeable de 10-25 nm des agrégats : dans le modèle, une augmentation de 30 à 45 nm de l'épaisseur de silice fait diminuer  $F_{\perp}$  de 75 à 25 [26].

## Conclusion et perspectives

Nous avons étudié, en collaboration avec le LPN, l'IOGS et l'ESPCI, la fluorescence d'agrégats de nanocristaux couplés de façon déterministe à des antennes patch, avec une précision de 50 nm. Ces échantillons ont montré un fort couplage des nanocristaux aux antennes sur une large bande, une directivité de l'émission sur un cône de  $\pm 30^\circ$  et une accélération du déclin atteignant un facteur de 60-80 pour un dipôle vertical.

Ces travaux se poursuivent actuellement à l'INSP pour réaliser le couplage déterministe d'une antenne à un émetteur individuel, ce qui nécessite une adaptation importante du protocole en raison de la forte luminescence parasite des résines aux longueurs d'onde d'émission des nanocristaux, ce qui empêche de les distinguer à l'échelle individuelle pour la procédure de lithographie in situ. Une possibilité intéressante serait de pouvoir choisir un émetteur d'orientation donnée (verticale ou horizontale) ; la mesure de l'orientation sera l'objet du chapitre 6.

Pour les antennes de cette étude, si le déclin, accéléré d'un facteur 60-80, se fait très principalement vers les modes électromagnétiques de l'antenne, ces modes relaxent principalement par effet Joule si bien que l'efficacité quantique de ces systèmes est



très faible. Malgré cette faible efficacité quantique, le gain mesuré en termes d'intensité d'émission est de l'ordre d'une dizaine par rapport aux agrégats voisins (sur surface d'or mais sans antenne) ; ce gain est cependant mal quantifiable pour le moment puisque le nombre de nanocristaux par agrégat est très variable, c'est pourquoi nous n'en avons pas mené d'étude détaillée. Cette observation rejoint les considérations théoriques du chapitre 1 (section 1.3.3) : nous avons montré qu'une augmentation importante du signal émis peut être attendue, même dans des cas où les pertes dans le métal sont fortes et l'efficacité quantique de l'antenne est faible. Nous avons d'ailleurs noté que les effets d'exaltation les plus importants sont attendus pour des émetteurs d'efficacité quantique intrinsèque très faible, ce qui n'est pas le cas des nanocristaux (efficacité proche de 100 % dans l'état « on ») ; par exemple, pour une antenne "papillon" ("bowtie"), A. Kinkhabwala et al. ont démontré une exaltation d'un facteur 1300 pour des molécules d'efficacité intrinsèque 2,5 % [361]<sup>1</sup>.

De plus, il est possible de diminuer de manière importante les pertes ohmiques des antennes patch, soit en utilisant de l'argent à la place de l'or, soit en passant à des longueurs d'onde un peu plus élevées. Ainsi, Greffet et al. [369] calculent, pour une antenne patch constituée d'un disque d'argent de diamètre 1,2  $\mu\text{m}$ , un rendement radiatif de l'antenne de l'ordre de 40 % sur la gamme 700-1000 nm. Des simulations de Sandoghdar et al. [372] indiquent d'ailleurs qu'il est possible, pour des antennes "bowtie" d'or, d'accélérer le déclin radiatif jusqu'à un facteur 5000 tout en conservant une efficacité quantique de 0,9, ce qui montre le potentiel très important des antennes métalliques. Pour des accélérations aussi spectaculaires, des modifications de la photophysique des nanocristaux sont attendues puisque le temps de vie radiatif serait du même ordre que le temps de déclin du biexciton par effet Auger (40 ps [373]) voire que le temps de thermalisation de la paire électron-trou (quelques centaines de fs [374]).

---

1. Les calculs théoriques des auteurs prévoient une augmentation d'un facteur  $r_{\text{antenne}}/r_0 = 181$  liée à l'exaltation de l'excitation, à laquelle s'ajoute un gain d'un facteur 9 sur l'efficacité quantique liée à l'accélération du taux de déclin radiatif :  $\Gamma_{\text{rad,antenne}}/(\Gamma_{\text{rad,antenne}} + \Gamma_{\text{pertesantenne}} + \Gamma_{\text{pertesintrinseques}}) = 9 \cdot \Gamma_{\text{rad},0}/(\Gamma_{\text{rad},0} + \Gamma_{\text{pertesintrinseques}})$ . Le gain théorique sur le taux d'émission lumineuse  $r\Gamma_{\text{rad}}/\Gamma$  (cf partie 1.3.3) est donc de 1630 (ceci pour un émetteur placé au centre de l'antenne ; la position de l'émetteur n'était pas contrôlée dans l'expérience).

# Chapitre 6

## Mesure de l'orientation d'un émetteur par analyse de sa polarisation

Les résultats des chapitres précédents ont montré l'importance de l'orientation des émetteurs dans leur couplage à un mode optique. Il découle de la règle d'or de Fermi que le facteur de Purcell est maximal quand le dipôle émetteur est aligné avec le champ électrique du mode optique considéré. S'agissant des déclins mesurés sur un ensemble de nanocristaux dans une opale (chap. 3), le facteur de Purcell théorique est moyenné sur toutes les positions et orientations possibles. Pour un nanocristal à proximité d'une surface d'or plane (chap. 4), le nanocristal se dépose avec une orientation aléatoire et l'intensité totale émise est augmentée par rapport à la référence d'un facteur 2 à 3 selon l'orientation, en raison à la fois d'un facteur de Purcell plus ou moins élevé et d'un diagramme de rayonnement plus ou moins bien collecté par l'objectif. Enfin, l'accélération du déclin par couplage à une antenne patch (chap. 5) peut varier de 4 à 70 selon l'orientation de l'émetteur. Il serait donc souhaitable, dans le protocole de lithographie in situ utilisé pour fabriquer les antennes (et qui sera aussi utilisé dans le projet décrit au chapitre 7), de pouvoir mesurer l'orientation d'un émetteur pour choisir un émetteur d'orientation favorable. Au-delà de nos préoccupations, la détermination de l'orientation d'un émetteur et de ses fluctuations éventuelles (sauts d'orientation mis en évidence en 1996 [408]) présente par exemple un intérêt pour la compréhension des mécanismes de déformation des polymères [389], des cristaux liquides (voir conclusion du chapitre) ou des biomolécules [383].

Très peu d'auteurs ont utilisé, pour déterminer l'orientation d'un dipôle émetteur, l'analyse de sa polarisation d'émission, cette question étant parfois l'objet de méprises (voir état de l'art ci-dessous). Notre modélisation théorique, développée notamment pendant la thèse de Clotilde Lethiec (2011-2014), a montré que cette mesure est possible, à condition de prendre en compte certains paramètres expérimentaux de la mesure.

- La première partie de ce chapitre présente l'état de l'art et justifie notre choix de mettre en place une nouvelle méthode.

- La deuxième partie résume nos calculs théoriques permettant de relier le degré de polarisation de l'émission à l'orientation du dipôle.
- La troisième partie montre la réalisation expérimentale de cette mesure sur différents types d'émetteurs (nanocristaux, nanobâtonnets).

## 6.1 Etat de l'art

### 6.1.1 Orientation du dipôle excité

Au moment des premières détections de molécules uniques, l'attention s'est d'abord portée sur l'orientation  $(\Theta_{exc.}, \Phi_{exc.})$  du dipôle excité [390, 408] (les angles  $\Theta_{exc.}, \Phi_{exc.}$  étant les coordonnées sphériques par rapport à l'axe optique ( $Oz$ )).

La mesure généralement retenue consiste à tourner la **polarisation du faisceau d'excitation** (angle  $\alpha_{exc.}$ ) et à mesurer le signal de fluorescence  $I(\alpha_{exc.})$ . On peut alors écrire, pour un dipôle linéaire (et supposant que l'on est en régime de pompage faible si bien que le signal émis est proportionnel au taux de pompage) :

$$I(\alpha_{exc.}) \propto |\vec{\mu}_{exc.} \cdot \vec{u}_\alpha|^2 = I_0 \cos^2(\Phi_{exc.} - \alpha) \sin^2 \Theta_{exc.} \quad (6.1)$$

car la direction du champ électrique d'excitation, à l'endroit du dipôle, est identique à l'orientation (notée  $\vec{u}_\alpha$ ) du polariseur [409] (fig. 6.1).

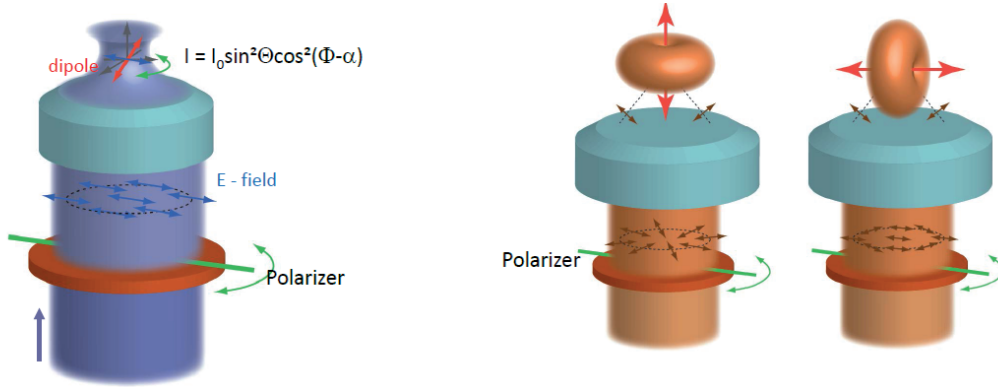


FIGURE 6.1 – Schéma de l'analyse en polarisation d'excitation (à gauche) ou d'émission (à droite) d'un dipôle linéaire (flèche rouge) observé à l'aide d'un objectif de microscope.

La dépendance en  $\cos^2(\Phi_{exc.} - \alpha_{exc.})$  a été abondamment vérifiée (cf. revue [409]) et fournit l'**orientation dans le plan**  $\Phi_{exc.}$ . Par contre, l'amplitude  $I_0 \sin^2 \Theta_{exc.}$  de cette variation ne donne pas accès à l'**orientation hors du plan**  $\Theta_{exc.}$  car  $I_0$  est une constante inconnue dépendant de l'émetteur et du dispositif de collection. En d'autres termes, le champ électrique exciteur est horizontal et ne peut donc sonder la composante verticale du dipôle (fig. 6.1).

Différentes méthodes ont ensuite été proposées afin d'accéder à  $\Theta_{exc.}$ , soit par ingénierie du faisceau d'excitation pour augmenter sa composante verticale (faisceau radial [394, 395] ou annulaire [393], excitation en champ proche [390]), soit en tirant parti de la biréfringence éventuelle de la matrice [391].

### 6.1.2 Orientation du dipôle émetteur

Hors résonance, l'orientation du dipôle émetteur n'est pas nécessairement la même que celle du dipôle excité, pour les molécules [94] comme pour les nanoparticules semiconductrices [98, 405] (pour lesquelles l'orientation de l'émetteur est d'ailleurs peu accessible par une analyse en polarisation d'excitation car l'excitation hors résonance sonde un continuum de niveaux d'orientations différentes). Différentes méthodes ont été proposées pour trouver l'orientation  $\Theta$  du dipôle émetteur, en décomposant les différentes directions d'émission à l'aide d'une séparatrice annulaire [384], en tirant parti du rôle d'aberrations usuelles sur la forme du spot détecté [398] ou en introduisant volontairement des aberrations [397].

La méthode qui a eu le plus de succès est celle de l'**imagerie défocalisée** [376, 378, 382, 396, 399] qui consiste à faire, à l'aide d'une caméra, l'image de l'échantillon défocalisé d'environ  $1\ \mu\text{m}$ . L'image d'un émetteur est alors un anneau dont la forme dépend de l'orientation de l'émetteur. Les avantages de l'imagerie défocalisée sont nombreux : simplicité technique, observation dynamique et en parallèle de plusieurs émetteurs, possibilité de distinguer  $\Theta$  et  $-\Theta$  [382]. Cependant l'analyse des données fait appel à des calculs optiques complexes (voir par exemple [381]).

Pour la fabrication d'antennes patch par lithographie in situ, pendant laquelle nous souhaitons pouvoir choisir un émetteur d'orientation connue, les nanocristaux sont posés **à proximité d'une surface d'or**. La figure 6.2 représente le diagramme de rayonnement théorique d'un nanocristal (« dipôle 2D ») dans ce cas, pour trois orientations  $\Theta$  différentes. Les trois diagrammes d'orientations sont approximativement invariants par rotation, ils ne peuvent donc pas donner accès à  $\Phi$  ; de plus, ces trois diagrammes sont très similaires (sauf pour leur intensité totale, mais celle-ci peut varier d'un nanocristal à l'autre et n'est pas une information pertinente) si bien qu'on ne peut pas non plus les relier à  $\Theta$ . Cette configuration est donc un exemple de cas où la microscopie défocalisée ne permettra pas d'obtenir l'orientation d'un émetteur.

Enfin, notre étude va montrer qu'il est possible d'extraire  $\Theta$  à partir de la **polarisation d'émission**, ce qui a été très peu discuté [98, 384, 388, 407]. Il semble que plusieurs auteurs [98, 377, 407] aient supposé que c'était impossible pour un dipôle linéaire par analogie avec l'étude en polarisation d'*excitation* et application de l'équation 6.1.1, bien que les analyses polarimétriques en excitation et en émission soient très différentes : le schéma de la figure 6.1 montre que, du point de vue de l'excitation, un dipôle sera toujours totalement polarisé quelle que soit l'orientation du dipôle sondé ( $I_{min} = 0$ ) ; par contre, du point de vue de l'émission, pour un dipôle vertical, on s'attend à un signal émis non polarisé, ce qui ne sera pas le cas si le dipôle émetteur est horizontal.

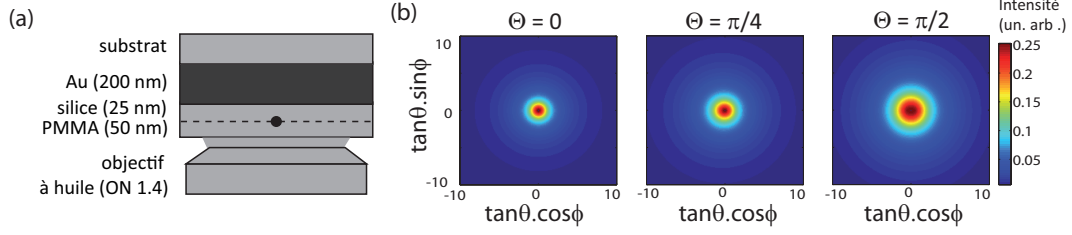


FIGURE 6.2 – (a) Schéma de la situation simulée dans la figure 6.2(b) et mesurée dans la figure 6.5(d) : un émetteur situé à 25 nm d’une surface d’or. (b) Diagramme de rayonnement  $I(\theta, \phi)$  calculé pour trois orientations  $\Theta$  différentes et  $\Phi = 0$ .

*Il apparaît clairement sur la figure 6.1 que l’émission d’un dipôle horizontal sera nettement plus polarisée que celle d’un émetteur vertical. Il doit donc être possible d’extraire l’orientation  $\Theta$  du dipôle émetteur à partir du degré de polarisation de l’émission mesuré. Il faut pour ceci connaître la relation théorique entre  $\Theta$  et le degré de polarisation, ce qui est l’objet de la partie suivante.*

## 6.2 Description théorique

### 6.2.1 Modèle

Nous avons réalisé [7] la description théorique de l’expérience suivante : un émetteur fluorescent, posé sur un substrat plan, est observé par microscopie et sa fluorescence est analysée par un polariseur tournant (fig 6.3(a)).

Le calcul de la polarisation d’émission doit prendre en compte l’**environnement optique de l’émetteur**, puisque les chapitres précédents ont montré que l’environnement joue sur le diagramme de rayonnement. Bien que le substrat plan ne constitue pas une nanostructuration de l’environnement photonique, selon que l’émetteur est situé directement sur la surface du substrat ou recouvert d’une couche de polymère, et observé par un objectif à air ou à immersion (fig. 6.5(b)), son champ rayonné sera différent ; les calculs correspondants sont menés par Lukosz dans [387]. Nous avons considéré les situations (i) à (v) représentées sur la figure 6.3(b), couvrant une large gamme de situations expérimentales, correspondant à l’émetteur (i) en milieu homogène, (iv-v) posé directement sur un substrat de verre ou (ii-iii) posé sur un substrat de verre et recouvert de 50 nm de polymère pour le protéger de l’oxydation, et observé à l’aide d’un objectif (i-ii-iv) à huile ou (iii-v) à air.

Il est aussi nécessaire d’envisager le cas où l’émetteur n’est pas un dipôle linéaire (« 1D ») mais une somme incohérente de deux dipôles linéaires dégénérés orthogonaux (« **dipôle 2D** »). Rappelons que ce type d’émission a en effet été mis en évidence pour les nanocristaux de CdSe/ZnS [24, 97, 98] et attribué à la structure fine du niveau

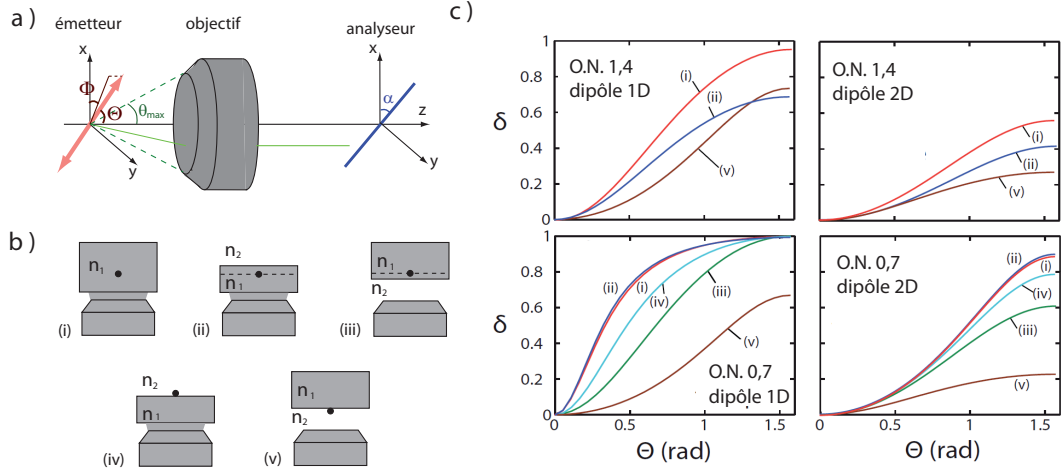


FIGURE 6.3 – (a) Schéma de la situation modélisée : un dipôle émetteur d’orientation  $(\Theta, \Phi)$  étudié par un objectif et un polariseur, (b) différentes situations, suivant que l’on utilise un objectif à air ou à immersion, et que l’émetteur est directement à l’air libre ou recouvert d’une couche protectrice de polymère de 50 nm (verre :  $n_1 = 1,5$  ; air :  $n_2 = 1$ ) ; (c) courbes théoriques  $\delta(\Theta)$  calculées pour chacune des situations (i) à (v), pour un dipôle 1D ou 2D, pour deux ouvertures numériques différentes, pour une émission à 620 nm [7].

émetteur [99] (voir partie 1.4.3) ; il peut aussi se présenter pour certaines molécules [94] ou certains centres colorés [100].

## 6.2.2 Résultats du calcul

Le point de départ est le champ rayonné par un dipôle oscillant, dont on doit prendre en compte, le cas échéant, la réflexion ou la transmission par une interface air-diélectrique voisine. Ce champ est ensuite collecté par un objectif puis analysé par un polariseur d’orientation  $\alpha$  et on somme l’intensité lumineuse transmise par ce polariseur. Le résultat de ce (long) calcul détaillé dans [7, 25] est que l’intensité détectée  $I(\alpha)$  s’écrit, pour un dipôle 1D, sous la forme d’une loi de Malus partielle :

$$I(\alpha) = I_{min} + (I_{max} - I_{min}) \cos^2(\alpha - \Phi) \quad (6.2)$$

La courbe  $I(\alpha)$  permet donc de déterminer l’orientation azimutale  $\Phi$  du dipôle, mais aussi son émission polaire  $\Theta$  en définissant le degré de polarisation linéaire

$$\delta = (I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min}) \quad (6.3)$$

qui se calcule en fonction de  $\Theta$  et des conditions expérimentales.

Le cas du dipôle 2D se traite en le décomposant en deux dipôles 1D dont l’intensité est donnée pour chacun par l’expression 6.2.2. On obtient ainsi :

$$I(\alpha) = I_{max} + (I_{min} - I_{max}) \cos^2(\alpha - \Phi) \quad (6.4)$$

où  $\delta$ , défini de la même façon, dépend aussi de  $\Theta$ . L'intensité détectée est alors *minimale* quand le polariseur est parallèle à l'axe, du fait que  $(\Theta, \Phi)$  désigne ici l'axe (parfois appelé « axe sombre ») perpendiculaire au plan contenant les deux dipôles constituant le dipôle 2D, donc l'axe non couplé au champ électrique.

La figure 6.3(c) trace la **courbe  $\delta(\Theta)$  dans les cas (i) à (v)**. Pour toutes ces courbes, le degré de polarisation est nul pour un émetteur vertical ( $\Theta = 0$ ), ce qui était attendu compte-tenu de la symétrie de révolution de ce cas (fig. 6.1). Le degré de polarisation augmente avec  $\Theta$  jusqu'à une valeur maximale. Il est à noter que cette valeur maximale est toujours inférieure à 1, c'est-à-dire que l'émission collectée n'est jamais totalement polarisée, même pour un dipôle 1D. Ce maximum à  $\Theta = \pi/2$  est d'autant plus bas que l'ouverture numérique est grande, puisque l'on somme alors la lumière émise dans de nombreuses directions différentes ; comme schématisé sur la figure 6.1, la direction du champ électrique s'éloigne d'autant plus de celle du dipôle que l'on considère des angles d'émission grands. Enfin, l'émission d'un dipôle 2D est toujours moins polarisée que celle d'un dipôle 1D puisqu'il s'agit d'une somme incohérente de deux dipôles émettant dans des polarisations différentes - mais on peut noter que le degré de polarisation peut tout-à-fait être supérieur à 1/2.

*Le cas (i) (milieu homogène) a été traité par Axelrod en 1979 [410] mais jamais appliqué dans le domaine des nano-émetteurs individuels. A ma connaissance, le calcul des cas (ii) à (v) n'avait jamais été publié. Si la tendance générale est la même pour ces différentes courbes, les différences quantitatives sont importantes d'une courbe à l'autre : il est donc possible de déterminer  $\Theta$  à partir de la mesure de  $\delta$ , mais à condition de prendre en compte correctement les conditions d'observations et le caractère éventuellement « dipôle 2D » de l'émetteur. La partie suivante décrit la réalisation expérimentale de cette mesure sur plusieurs types d'émetteurs, en commençant par caractériser leur nature 1D ou 2D.*

## 6.3 Résultats expérimentaux

Nous avons appliqué cette méthode à :

- des nanocristaux commerciaux (QDot, Invitrogen) de CdSe/ZnS de 3,5 nm de diamètre de coeur, émettant à 565 nm,
- des nanocristaux de CdSe/CdS de diamètre de coeur 2,5 nm et de diamètre total 13 nm émettant à 620 nm, très brillants et de scintillement très faible, synthétisés par Clémentine Javaux dans l'équipe de Benoît Dubertret (ESPCI, Paris),
- et des nanobâtonnets « dot-in-rod », composés d'un coeur sphérique de diamètre 2,9 nm de CdSe et d'une coquille allongée de CdS de sorte que la longueur des bâtonnets est de 72 nm et leur diamètre 4 nm, synthétisés par Luigi Carbone (NNL, Lecce) et Ferruccio Pisanello (IIT, Lecce) dans le cadre d'une collaboration avec Alberto Bramati (LKB, Paris) .

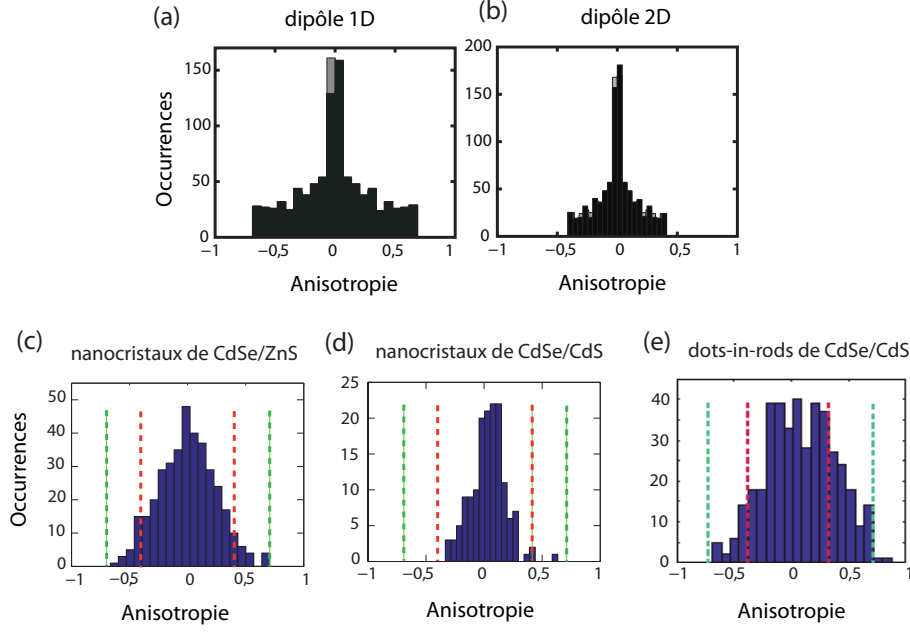


FIGURE 6.4 – Distribution de l'anisotropie  $A = (I_y - I_x)/(I_y + I_x)$ , calculée (a) pour un dipôle 1D et (b) pour un dipôle 2D, et mesurée (c) pour des nanocristaux de CdSe/ZnS, (d) pour des nanocristaux de CdSe/CdS et (e) pour des dot-in-rods de CdSe/CdS. Mesure effectuée avec un objectif à immersion d'ouverture 1,4, émetteurs recouverts de 50 nm de PMMA, excitation par une lampe mercure, détection par un cube polariseur et deux caméras CCD [4, 7].

### 6.3.1 Nature 1D ou 2D

*Avant de réaslier la mesure d'orientation, il est nécessaire de déterminer si ces émetteurs peuvent être assimilés à des dipôles 1D ou 2D, ce qui sera l'objet de cette section.*

Partant du dispositif expérimental de la référence [97], nous avons imagé un large ensemble de nanocristaux individuels en séparant sur deux caméras les composantes d'émission de polarisations  $x$  et  $y$  (arbitraires) et avons défini pour chaque nanocristal son **anisotropie d'émission**  $A = (I_x - I_y)/(I_x + I_y)$ .

Les distributions expérimentales d'anisotropie pour les trois échantillons (fig. 6.4(c), (d) et (e)) sont comparées avec les **distributions théoriques** calculées pour des dipôles 1D ou 2D d'orientation aléatoire distribuée de façon isotrope (fig. 6.4(a) et (b)). Les deux histogrammes théoriques présentent un pic similaire en  $A = 0$  correspondant à la fois aux dipôles verticaux et aux dipôles situés à  $45^\circ$  des axes  $x$  et  $y$ . Les ailes des histogrammes correspondent aux dipôles orientés principalement suivant  $x$  ( $A > 0$ ) ou  $y$  ( $A < 0$ ). Elles s'étendent jusqu'à des valeurs différentes ( $\pm 0,7$  pour les dipôles 1D,  $\pm 0,4$  pour les dipôles 2D - ces valeurs correspondent à  $\delta(\Theta = \pi/2)$ ), ce qui permet de distinguer si les histogrammes expérimentaux correspondent à des dipôles 1D ou 2D.

L'histogramme des **nanocristaux de CdSe/CdS** (fig. 6.4(d)) est en bon accord avec l'histogramme des dipôles 2D.



Les **nanocristaux de CdSe/ZnS** semblent correspondre à un cas intermédiaire entre 1D et 2D, ce qui avait déjà été suggéré dans [407] et pourrait être lié à une contribution des niveaux d'énergie supérieure de la structure fine.

Enfin, pour les **dots-in-rods de CdSe/CdS**, les valeurs d'anisotropie limites mesurées de -0,7 et 0,7 sont en accord avec un dipôle 1D, mais l'histogramme ne correspond pas à celui attendu pour une distribution isotrope d'orientations ; ceci sera discuté à la fin de cette partie.

*Ainsi, les nanocristaux et dots-in-rods de CdSe/CdS que nous avons étudiés peuvent être décrits respectivement par des dipôles 2D et 1D. Il sera donc possible de réaliser une mesure d'orientation sur ces émetteurs, en tenant compte dans le modèle de leur nature 1D ou 2D ; ce sera décrit dans la section suivante. Par contre, les nanocristaux commerciaux de CdSe/ZnS considérés montrent un comportement intermédiaire entre 1D et 2D ; une mesure d'orientation (que ce soit par polarimétrie ou par microscopie défocalisée) serait alors très approximative puisqu'elle ne pourrait être reliée à aucun modèle.*

### 6.3.2 Orientation de nanocristaux de CdSe/CdS

La figure 6.5(a) trace la courbe  $I(\alpha)$  pour un nanocristal de CdSe/CdS. Pour cet émetteur, on trouve  $\Phi = 50^\circ$  et  $\delta = 0,18$  dont on tire  $\Theta = 43^\circ$ . La résolution sur  $\Phi$  et  $\Theta$  est de l'ordre de  $4^\circ$ .

L'histogramme des valeurs de  $\delta$  mesurées sur 24 nanocristaux de CdSe/CdS est tracé sur la figure 6.5(b). Il s'étend jusqu'à 0,4, en accord avec la valeur théorique maximale de  $\delta$  calculée dans ces conditions (encart). On en tire une distribution de valeurs de  $\Theta$  situées principalement entre  $30$  et  $60^\circ$ , peut-être en raison de la forme facettée de la coquille des nanocristaux (encart de la fig.6.5(c)).

Nous avons aussi étudié le cas de nanocristaux déposés sur un échantillon constitué d'une couche d'or de 200 nm recouverte de 25 nm de silice, pour lequel la première partie de ce chapitre a montré que la microscopie défocalisée ne peut pas être utilisée. Le calcul théorique aboutit à une dépendance  $\delta(\Theta)$  exploitable (valeurs de  $\delta$  de 0 à 0,65) et nous avons mesuré dans ce cas, comme pour la figure 6.5(c), des valeurs de  $\Theta$  comprises entre  $30$  et  $50-60^\circ$  (fig. 6.5(d)).

### 6.3.3 Orientation de nanobâtonnets

Nous avons enfin étudié l'orientation des dot-in-rods de CdSe/CdS, en collaboration avec Alberto Bramati (LKB). Les valeurs de  $\delta$  mesurées sont comprises entre 0,2 et 0,7, ce qui est en accord avec la valeur maximale de  $\delta = 0,7$  attendue d'après le calcul théorique. La figure 6.6(a) trace l'histogramme des angles  $\Theta$  correspondants mesurés sur 24 dots-in-rods.

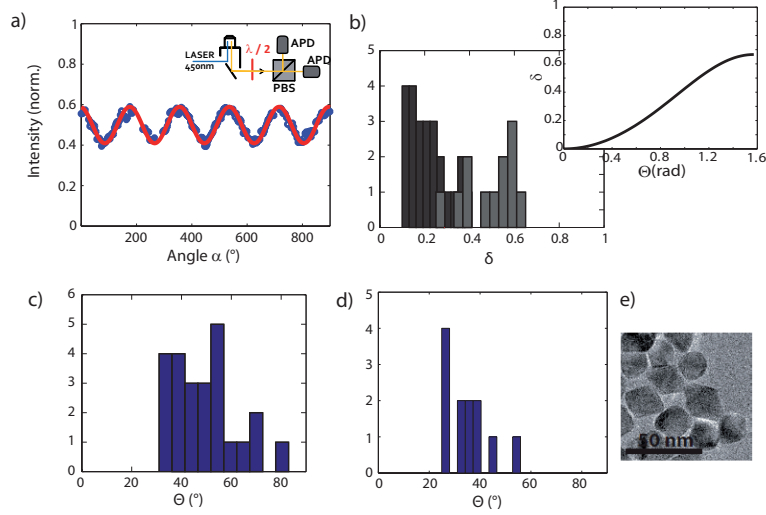


FIGURE 6.5 — (a) Courbe d'analyse en polarisation  $I(\alpha)$  d'un nanocristal de CdSe/CdS. (b) Histogramme des valeurs de degré de polarisation  $\delta$  mesurées pour des nanocristaux de CdSe/CdS (gris sombre) et de CdSe/ZnS (gris clair). Encart : courbe théorique  $\delta(\Theta)$  pour un dipôle 2D dans les conditions de mesure expérimentales (situation (ii), ON 1,4). (c) Histogramme des orientations  $\Theta$  mesurées pour les nanocristaux de CdSe/CdS à partir des valeurs de  $\delta$  de la figure (b). (d) Histogramme des orientations  $\Theta$  mesurées pour 12 nanocristaux de CdSe/CdS à proximité d'une surface d'or (situation de la fig. 6.2(a)). (e) Image TEM des nanocristaux de CdSe/CdS réalisée à l'ESPCI [7].

Ces valeurs sont échelonnées de 30 à 85°, si bien que la plupart des dipôles ne sont pas horizontaux. Cette observation est confirmée par l'histogramme des anisotropies (fig. 6.4(e)) : cet histogramme n'est pas en accord avec une distribution théorique isotrope d'orientations  $(\Theta, \Phi)$  (fig. 6.4(a)), mais il n'est pas non plus en accord avec une collection de dipôles horizontaux d'orientation  $\Phi$  aléatoire (l'histogramme simulé [4] présente alors deux pics en  $A = \pm 0,7$  et un minimum en  $A = 0$ ). Cette observation est aussi en accord avec l'étude d'imagerie défocalisée qui indique que les dipôles émetteurs ne sont pas horizontaux[4].

Les dots-in-rods sont cependant déposés horizontalement sur les images de TEM (fig. 6.6(c)). Nos résultats suggèrent donc que le dipôle émetteur n'est pas aligné par rapport à l'axe de la coquille de CdS, peut-être en lien avec l'orientation de la maille cristalline des semiconducteurs, avec un champ électrique local éventuel ou un effet d'antenne de la coquille. Supposant par exemple que l'angle entre le dipôle et l'axe du bâtonnet, noté  $\beta$ , est de 50° (avec une distribution gaussienne de largeur 20°), et prenant en compte que le plan contenant le dipôle et l'axe est orienté aléatoirement autour de l'axe [4] (fig. 6.6(b)), nous reproduisons grossièrement les données expérimentales (fig. 6.6(a), courbe rouge).

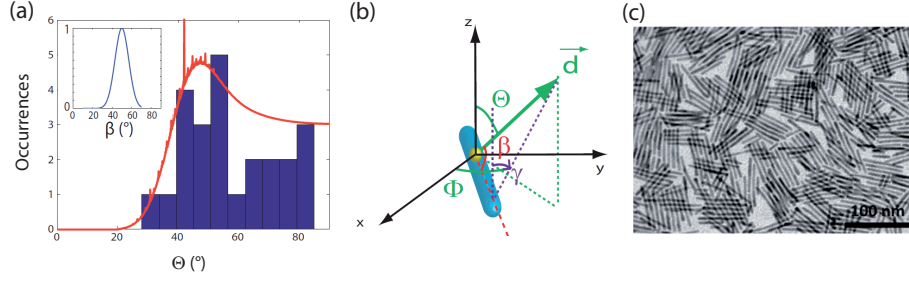


FIGURE 6.6 — (a) Histogramme des orientations mesurées pour 24 dots-in-rods de CdSe/CdS. Rouge : courbe théorique obtenue en supposant une distribution aléatoire uniforme d'angle  $\gamma$  et une distribution gaussienne de  $\beta$  de largeur à mi-hauteur  $20^\circ$  centrée en  $50^\circ$  (tracée en encart). (b) Schéma du modèle considéré : l'orientation  $\Theta$  du dipôle résulte d'un décalage  $\beta$  entre le dipôle et l'axe du rod et d'une rotation du rod autour de son axe d'un angle  $\gamma$  aléatoire. (c) Image TEM des dots-in-rods réalisée au NNL [4].

## Conclusion et perspectives

J'ai montré dans ce chapitre que l'analyse en polarisation d'émission permet d'accéder à l'orientation d'un dipôle émetteur, y compris dans certains cas comme celui d'un émetteur à proximité d'une surface d'or où la microscopie défocalisée, méthode plus répandue, ne peut être utilisée. Il faut pour ceci disposer d'une relation théorique entre le degré de polarisation mesuré et l'orientation de l'émetteur. Nous avons modélisé différents cas couvrant une large gamme de situations expérimentales pertinentes. Nous avons tracé le résultat pour quelques valeurs d'ouverture numérique et d'indice du substrat mais les résultats des calculs [7] se présentent sous une forme analytique et peuvent être appliqués à d'autres paramètres expérimentaux. L'importance du rôle du substrat illustre, sur l'exemple d'une interface plane, le rôle de l'environnement optique sur la polarisation d'émission.

La mesure a été réalisée sur des nanocristaux (dipôles 2D) et des dots-in-rods (dipôles 1D) de CdSe/CdS. Pour les dots-in-rods, nous constatons que le dipôle n'est pas horizontal bien que les bâtonnets se déposent probablement horizontalement sur le substrat, ce qui suggère que le dipôle émetteur n'est pas orienté dans le sens de l'axe du bâtonnet, avec entre le dipôle et l'axe un angle de l'ordre de  $50^\circ$ .

La mesure d'orientation pourra être utilisée dans le futur pour coupler des émetteurs d'orientation déterminée à des structures fabriquées par lithographie in situ comme des antennes patch (chap. 5) ou des cavités à modes plasmons de Tamm (chap. 7). Pour le cas des antennes patch, par exemple, la théorie prévoit un écart d'un facteur 9 entre l'accélération d'émission pour un nanocristal (dipôle 2D) vertical ( $F = 37$ ) et un nanocristal horizontal ( $F = 4$ ).

Nous avons utilisé cette mesure d'orientation dans une étude récente [3] en collaboration avec Emmanuelle Lacaze (INSP) et A. Bramati (LKB) dans le cadre de la thèse de Laurent Pelliser (INSP) ; cette thèse porte sur l'insertion de dots-in-rods dans un cristal liquide qui se dépose de façon organisée sur un substrat en formant des

hémicylindres parallèles d'une largeur de l'ordre du micron. Les mesures de L. Pelliser ont montré que l'émission des dots-in-rods est partiellement polarisée, avec une orientation systématiquement parallèle aux hémicylindres du cristal liquide, ce qui montre la possibilité d'utiliser l'auto-organisation des cristaux liquides pour contrôler l'orientation des bâtonnets et leur polarisation d'émission [3]. Nous réalisons actuellement des études sur la polarisation d'émission de nanoplaquettes synthétisées dans l'équipe de B. Dubertret (ESPCI).

# Chapitre 7

## Projet de recherche : couplage à un mode de Tamm optique et rôle de la décohérence

Le chapitre 5 a montré un moyen de contrôler de façon déterministe la position d'une nano-antenne optique par rapport à un émetteur lumineux. Le choix de l'orientation de l'émetteur nécessite de pouvoir mesurer cette orientation au moment de l'étape de lithographie in situ : une méthode adaptée a été présentée au chapitre 6. La question de l'accord spectral ne se pose pas pour une telle antenne car son spectre de résonance est de suffisamment large bande. Par contre, dans le cas du couplage à une cavité optique de résonance étroite, le contrôle de l'accord spectral devient nécessaire et peut imposer un effort technologique extrêmement important.

Des travaux théoriques de 2008-2010 indiquent qu'il est possible par "cavity feeding" de coupler une cavité à un émetteur spectralement plus large (c'est-à-dire peu cohérent), avec donc un accord spectral moins exigeant, tout en conservant une probabilité d'émission élevée dans le mode de cavité. Ceci permettrait d'utiliser la décohérence, que l'on évite en général, afin d'assurer un couplage plus robuste. Les nanocristaux constituent des émetteurs intéressants pour l'étude du cavity feeding dans la mesure où le facteur de qualité de leur émission varie de 30 000 à 10 K à environ 40 à température ambiante. En les couplant à une cavité de facteur de qualité de quelques centaines à quelques milliers, il est donc possible d'étudier à la fois le régime émetteur étroit - cavité large et le régime émetteur large - cavité étroite.

J'ai obtenu en 2012 le financement, par le programme ANR Jeunes Chercheurs - Jeunes Chercheuses, d'un projet portant sur le couplage déterministe d'un nanocristal à une cavité afin d'étudier le rôle de la décohérence. Ce projet fait l'objet, sous la direction d'Agnès Maître, de la thèse de Fu Feng, que j'encadre depuis 2013. Nous bénéficions du soutien des équipes de Benoît Dubertret (LPEM, ESPCI) pour les échantillons de nanocristaux, de Pascale Senellart (LPN) pour la réalisation des cavités et de Joël Bellessa et Clémentine Symonds (ILM) pour les caractérisations. Notre choix de cavités optiques s'est porté sur des cavités à modes de Tamm optiques. Il s'agit de disques

métalliques d'un diamètre de quelques microns déposés sur un miroir de Bragg. Les plasmons de Tamm sont des modes localisés à l'interface entre une couche métallique et un miroir de Bragg ; le confinement de ces plasmons dans un disque aboutit à des facteurs de qualité de quelques centaines à quelques milliers, ce qui sera adapté à cette étude et accessible par des techniques de fabrication proches de celles utilisées au chapitre 5 pour les antennes patch.

- La première partie de ce chapitre résume l'état de l'art sur le couplage déterministe d'un émetteur à une cavité.
- La seconde partie introduit les modes de Tamm et présente de premières observations sur leur couplage à un ensemble de nanocristaux à température ambiante.
- La troisième partie décrit l'état de l'art sur le rôle du couplage du déphasage introduit par les phonons, et montre que les propriétés spectrales des nanocristaux se prêtent à des études originales sur le rôle de ce couplage.

## 7.1 Couplage déterministe émetteur - cavité

### 7.1.1 Méthodes de lithographie et couplage aux boîtes quantiques

La question du **couplage déterministe** a été abordée, pour les boîtes quantiques, principalement avec des cavités de cristal photonique. La croissance des boîtes ne permet pas en général de contrôler leur **position** (sauf par exemple en forçant les boîtes à croître en haut de pyramides de position contrôlée [411, 412, 444]). Les méthodes retenues consistent donc le plus souvent à localiser une boîte par microscopie électronique [413], AFM [414] ou optique [415] (dans ce dernier cas, c'est un rapport signal à bruit élevé qui permet une localisation de la boîte à une échelle sub-longueur d'onde), puis à graver la cavité autour de cette boîte par lithographie électronique. La précision du positionnement de la cavité par rapport à la boîte est typiquement de l'ordre de 25 nm [413, 415].

L'**accord spectral**, d'autre part, se fait en mesurant la longueur d'onde d'émission de la boîte par microphotoluminescence puis en ajustant le mode de cavité, tout d'abord par le choix de paramètres géométriques de la cavité adaptés, puis en ajustant le mode de cavité par oxydation de la cavité [413] ou ajout d'une couche mince [414, 415]. Finalement l'accord spectral le plus fin est obtenu en jouant sur la température (la gamme 5-40 K correspondant à une plage spectrale de l'ordre de 1 nm [416]). Pour des boîtes quantiques dans des micropiliers, un champ électrique externe a aussi été appliqué pour accorder la longueur d'onde d'émission [417].

La **combinaison des accords spatial et spectral**, rapportée par A. Imamoglu et al. dans [413, 414], fait donc appel à une succession particulièrement exigeante d'étapes technologiques de natures différentes. La technique de lithographie *in situ* proposée par P. Senellart (LPN) en 2008 (cf chap. 5) constitue une alternative intéressante,

puisqu'elle permet de fabriquer des micropiliers centrés sur un émetteur et d'utiliser le diamètre du pilier pour accorder grossièrement le mode de cavité (la température permettant toujours un ajustement plus fin) [370] - le terme *in situ* désigne la possibilité de réaliser toutes les étapes cruciales (repérage, lithographie) dans le même dispositif de microphotoluminescence.

### 7.1.2 Méthodes de nanositionnement et couplage aux nanocristaux

La **manipulation d'objets colloïdaux**, nanocristaux de semi-conducteur ou nanocristaux de diamant contenant des centres colorés, a fait appel à des techniques différentes. Par exemple, une couche de polymère contenant des nanocristaux a été déposée sur un cristal photonique, puis par lithographie électronique cette couche a été détruite partout sauf au niveau de la cavité [418] ; ce genre d'approche ne permet cependant pas de contrôler le nombre d'émetteurs déposés ni leur position exacte. Par ailleurs, des nanocristaux de diamant ont été accrochés par une fibre optique et déposée sur un microdisque [419] ou bien poussés par une pointe AFM dans un guide de cristal photonique [420]. La possibilité de pousser, par une pointe AFM, des nanocristaux ou nano-bâtonnets métalliques ou semi-conducteurs de 10-100 nm a aussi été démontrée [421–424] avec une précision typique de 10 nm ; la rotation d'un nano-bâtonnet de CdSe par une pointe AFM a aussi été étudiée [425]. Il est enfin possible d'accrocher des nanocristaux de diamant par une pointe de SNOM [426, 427], ce qui pourrait permettre de les amener au-dessus d'une structure photonique. Outre leur complexité, un inconvénient de ce genre de méthodes est qu'elles ne permettent de placer l'émetteur qu'en surface, au-dessus de la structure considérée, donc dans une zone où le champ électrique est souvent plus faible.

L'**accord spectral** de l'émetteur à la cavité, quant à lui, n'a pas été étudié à ma connaissance pour les nanocristaux. La diffusion spectrale constitue une difficulté importante pour réaliser un accord spectral fin.

Enfin, en ce qui concerne le **contrôle de l'orientation** de l'émetteur par rapport à la cavité, cette question se pose peu pour les boîtes quantiques car elles présentent toujours un dipôle 2D dans le plan horizontal ; par contre elle se pose pour les nanocristaux puisqu'ils se déposent avec une orientation aléatoire, et a peu été abordée pour le moment.

*La photolithographie in situ constitue un outil intéressant pour le couplage déterministe de nanocristaux à une cavité : elle permet de réaliser un positionnement déterministe de la cavité par rapport à l'émetteur, et aussi de choisir un nanocristal d'orientation connue (par la méthode de mesure de l'orientation présentée au chap. 6). Nous avons choisi d'étudier le couplage par lithographie in situ d'un nanocristal avec une cavité à modes plasmons de Tamm, dont la fabrication se rapproche de celle des antennes patch, et dont les facteurs de qualité sont suffisants pour notre étude (voir fin de ce chapitre). La section suivante décrit ces modes plasmons de Tamm.*

## 7.2 Cavités à modes plasmons de Tamm

### 7.2.1 Modes plasmons de Tamm

Un mode **plasmon de Tamm** est un mode d'oscillations couplées des charges et du champ électromagnétique localisé dans le plan interface entre un miroir de Bragg et une couche métallique. Par exemple, pour un miroir de Bragg de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de bande stoppante centrée à 600 nm recouvert d'une couche d'or (fig. 7.1(a)), la réflectivité est élevée pour toutes les longueurs d'onde (réflexion par la couche d'or) en-dessous de 2,4 eV (absorption de l'or), mais un creux apparaît dans la bande stoppante du miroir de Bragg, à 1,8 eV : il s'agit d'un mode confiné suivant  $z$ , d'un côté par le miroir de Bragg et de l'autre par la couche d'or, avec un champ électrique maximal au niveau de la couche supérieure de  $\text{TiO}_2$ . Si l'angle d'incidence du faisceau lumineux augmente, l'énergie du mode augmente suivant une loi  $\omega(k_{\parallel})$  approximativement parabolique.

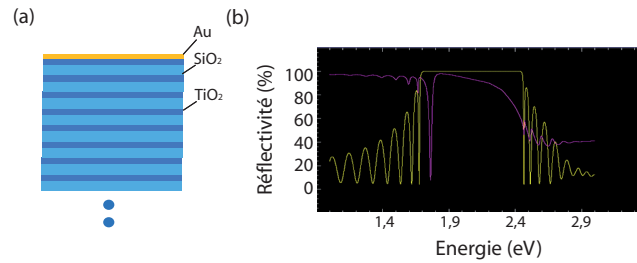


FIGURE 7.1 – (a) Schéma d'une structure à mode plasmon de Tamm : un miroir de Bragg (15 paires de couches  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , bande stoppante centrée en 600 nm à incidence normale) recouvert de 50 nm d'or ; (b) Spectres de réflectivité du miroir de Bragg seul (jaune) et de la structure à plasmon de Tamm (rose), à incidence normale, calculés à l'aide du logiciel Film Wizard (fonctionnant à partir des matrices d'Abélès).

L'énergie du mode est donnée par la condition de résonance dans le sens vertical ; elle peut donc être accordée en modifiant l'épaisseur de la dernière couche de diélectrique (nous choisissons de placer notre mode au centre de la bande stoppante afin de rendre la structure moins sensible aux erreurs de fabrication). Le facteur de qualité théorique de ce mode, le miroir de Bragg étant centré à 600 nm, varie en fonction des épaisseurs de métal et de la couche diélectrique supérieure et peut atteindre 300, voire 700 si l'or est remplacé par de l'argent.

Il est possible de confiner le déplacement du mode plasmon de Tamm dans le sens horizontal en remplaçant la couche métallique de dimensions latérales infinies par un disque métallique. Le confinement entraîne une discrétisation des vecteurs d'onde donc des énergies des modes de Tamm accessibles. Une cavité optique de ce type présente l'avantage de pouvoir être fabriquée par des méthodes de positionnement déterministe très proches de celles utilisées au chapitre 5 pour les antennes patch, en remplaçant la couche métallique inférieure par un miroir de Bragg et en ajustant les épaisseurs de métal et de diélectriques.



### 7.2.2 Etat de l'art sur les modes de Tamm optiques

Igor Tamm a décrit en 1933 l'existence d'états électroniques en surface des solides cristallins et liés à la périodicité du réseau [447]. Des analogues optiques de ces modes de Tamm ont été proposés à partir de 2003, soit à l'interface entre deux miroirs de Bragg [448], soit à l'interface entre un miroir de Bragg et une couche métallique [449, 450] - ces deux configurations étant souvent distinguées sous les termes respectifs d'*états de Tamm optiques* et de *états plasmons de Tamm* [451]. Une propriété remarquable des plasmons de Tamm, par rapport aux plasmons SPP (cf chap. 4), est que la **relation de dispersion** de ces modes a une intersection importante avec le cône de lumière, si bien qu'ils peuvent être couplés à un faisceau lumineux incident, y compris à incidence normale, sans avoir à passer par un réseau ou une configuration d'excitation de Kretschmann. De plus, l'excitation de plasmons de Tamm est possible dans les deux polarisations  $s$  et  $p$ .

Depuis 2010, des études, principalement théoriques et parfois expérimentales, ont porté sur le couplage entre modes de Tamm optiques [452], le couplage entre plasmons de Tamm d'un empilement métal-Bragg-métal [453], le couplage entre les plasmons de Tamm et les plasmons SPP [454], l'inclusion dans une structure à plasmon de Tamm d'une couche d'un matériau actif [455] ou non linéaire [456, 457] ou d'inclusion nanométriques [458] etc. Des applications pour la réalisation d'opérations logiques [457], de cellules solaires [459], de sources de photons uniques optimisées [460], de contacts électriques transparents [461], de lasers [462] ou de détection biologique [451] ont été proposées.

Le **confinement des plasmons de Tamm** dans le sens horizontal par une cavité constituée d'un disque métallique déposé sur un miroir de Bragg a été étudié en 2011 par Clémentine Symonds et Joël Bellessa (ILM, Lyon) et Pascale Senellart (LPN, Marcoussis) [446, 460, 462]. Une quantification des modes plasmoniques de Tamm accessibles est alors observée. Pour un disque centré de façon déterministe sur une boîte quantique, l'accélération ou l'inhibition de l'émission a été démontrée [446, 460]. Sur des structures contenant des puits quantiques, des effets de seuils laser ont été obtenus [462].

### 7.2.3 Résultats préliminaires : couplage d'un ensemble de nanocristaux à un mode plasmon de Tamm

Nous avons fabriqué en 2014, en collaboration avec Pascale Senellart, Xavier Lafosse et Simone Portalupi au LPN, un échantillon de cavité à mode plasmon de Tamm comprenant une couche dense de nanocristaux de CdSe/CdS (fig. 7.2(a)).

Les spectres d'émission d'un disque de diamètre  $6\text{ }\mu\text{m}$ , excité à différentes puissances, sont tracés sur la figure 7.2(b). A basse puissance, le spectre présente un pic principal que nous associons au mode de Tamm confiné dans le disque ; pour différents diamètres de disques, nous avons bien vérifié que l'énergie de ce mode augmente quand la taille du disque diminue en raison d'un confinement croissant du mode. Ce pic présente une

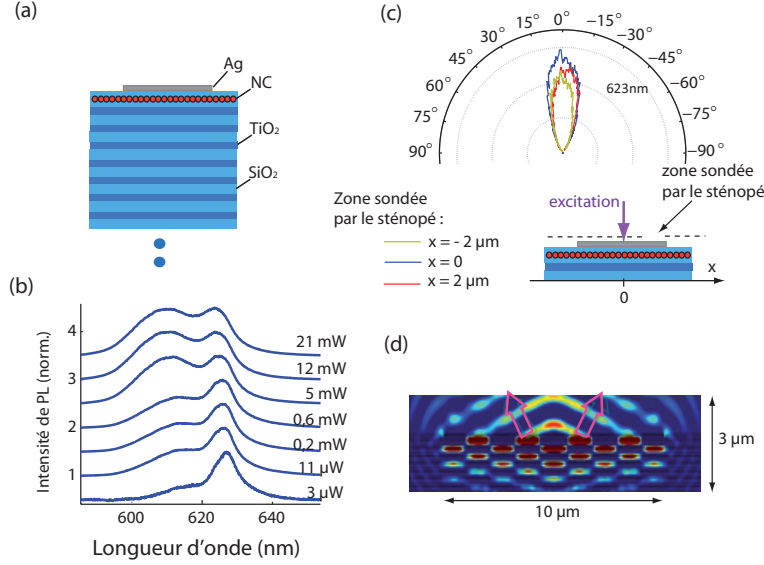


FIGURE 7.2 — (a) Schéma de la structure : miroir de Bragg de 6 paires de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  centré à 640 nm, couche supérieure de  $\text{SiO}_2$  de 89 nm puis couche dense de nanocristaux (épaisseur estimée à 1 ou 2 couches), puis 54 nm de PMMA et 49 nm de  $\text{SiO}_2$  et disque d'argent d'épaisseur 45 nm. (b) Spectres d'émission (normalisés et décalés) du disque de diamètre  $6\ \mu\text{m}$  à différentes puissances d'excitation. (c) Diagrammes de rayonnement d'un disque de diamètre  $10\ \mu\text{m}$  excité en son centre, avec sélection spatiale effectuée par un trou de filtrage (sténopé) soit centré sur le disque, soit décalé par rapport à son centre. (d) Simulation en 2 dimensions d'une structure de diamètre  $10\ \mu\text{m}$ , excitée par un émetteur situé au centre à la longueur d'onde 644 nm (les flèches indiquent le sens de propagation des fronts d'onde de part et d'autre de l'axe).

asymétrie qui pourrait être liée à une contribution d'un état de Tamm confiné de plus haute énergie ; une observation analogue est rapportée dans [446], avec jusqu'à trois modes discrets liés au confinement du plasmon de Tamm. A puissance d'excitation plus élevée, une composante de plus haute énergie apparaît dans le spectre d'émission, probablement alimentée par l'émission biexcitonique des nanocristaux.

La nature de cette émission peut être précisée en combinant une analyse spectrale et une analyse directionnelle de l'émission (ceci est effectué en faisant l'image du plan de Fourier de l'échantillon au niveau de la fente d'entrée du spectromètre). On obtient ainsi le diagramme de rayonnement  $P(\theta)$  de l'émission, pour chaque longueur d'onde. Nous plaçons de plus un trou de filtrage spatial (sténopé) de  $100\ \mu\text{m}$  dans le plan image de l'échantillon (et non dans son plan de Fourier), ce qui permet de réaliser le diagramme de rayonnement associé à une portion donnée de  $1,5\ \mu\text{m}$  sur l'échantillon (le grandissement étant de 60). Le résultat obtenu pour un disque de diamètre  $10\ \mu\text{m}$ , excité en son centre, est montré sur la figure 7.2(c), pour un sténopé centré au centre du disque (courbe bleue), à  $+2\ \mu\text{m}$  du centre du disque (courbe rouge) et à  $-2\ \mu\text{m}$  du centre du disque (jaune). L'émission lumineuse est dirigée vers la gauche sur la partie gauche de l'échantillon et vers la droite sur la partie droite de l'échantillon. Ceci est bien reproduit par une simulation en deux dimensions de ce système (fig. 7.2(d)).

*Les modes plasmons de Tamm, proposés en 2003, font l'objet d'une attention croissante depuis quelques années ; ils offrent un confinement élevé des modes optiques et permettent, à l'inverse des modes plasmons SPP, un couplage aux modes photoniques propagatifs sans passer par un réseau. Nos résultats préliminaires montrent un bon couplage des nanocristaux au mode plasmon de Tamm et un effet du confinement de ce mode dans le disque métallique.*

## 7.3 Rôle du déphasage dans le couplage émetteur-cavité

### 7.3.1 Etat de l'art

La réflexion théorique sur le rôle des phonons dans le couplage émetteur-cavité en milieu solide a été suscitée par plusieurs résultats expérimentaux sur des boîtes quantiques en cavité : l'émission dans le mode de cavité a été observée en-dehors de la résonance [435] (mécanisme de **cavity feeding : alimentation de la cavité**) ; il a été constaté qu'une boîte quantique peut être couplée à une cavité jusqu'à une dizaine de meV hors résonance [436]. Plusieurs modèles ont été proposés depuis 2008-2010 pour expliquer ce couplage non résonant [437, 438], impliquant principalement le couplage (élastique ou inélastique) aux phonons [439–443]. Des résultats expérimentaux récents sur des boîtes quantiques en cavité de cristal photonique [444] ou micropilier [445] ou des centres colorés en cavité planaire [443] confirment le rôle important de l'alimentation de la cavité liée aux phonons.

Dans la perspective de l'émission de photons uniques, l'alimentation de la cavité pose un problème pour les boîtes quantiques : en raison de la densité élevée de boîtes quantiques, chaque cavité peut contenir de nombreuses boîtes et l'alimentation de la cavité par des boîtes non résonantes peut affecter la pureté de l'émission de photons uniques. Cependant, comme suggéré par A. Auffèves et al. [440], l'alimentation de la cavité peut aussi présenter un atout car il relâche en partie la contrainte d'accord spectral entre l'émetteur et la cavité : si le couplage a généralement été étudié expérimentalement dans le régime où l'émetteur est spectralement plus étroit que le mode de cavité, ce qui impose une condition de résonance exigeante, par contre, dans le régime où l'émetteur est spectralement plus large que la cavité, l'émetteur pourra être couplé à la cavité de façon efficace tant que le désaccord spectral sera plus petit que la largeur spectrale de l'émetteur (qui est liée aux phonons). Le couplage aux phonons, que l'on souhaite en général limiter car il affecte la cohérence de l'émission (terme de déphasage pur), pourrait donc être utilisé pour simplifier le couplage.

### 7.3.2 Propriétés spectrales des nanocristaux

Les nanocristaux considérés émettent typiquement à une longueur d'onde de 600 nm (2,06 eV) avec une distribution inhomogène de l'ordre de 6 à 25 nm (20 à 80 meV)

[17, 428]. La largeur spectrale d'émission d'un nanocristal à **température ambiante** est de l'ordre de 12 à 19 nm (40 à 65 meV) (fig. 7.3(a)) [31, 429].

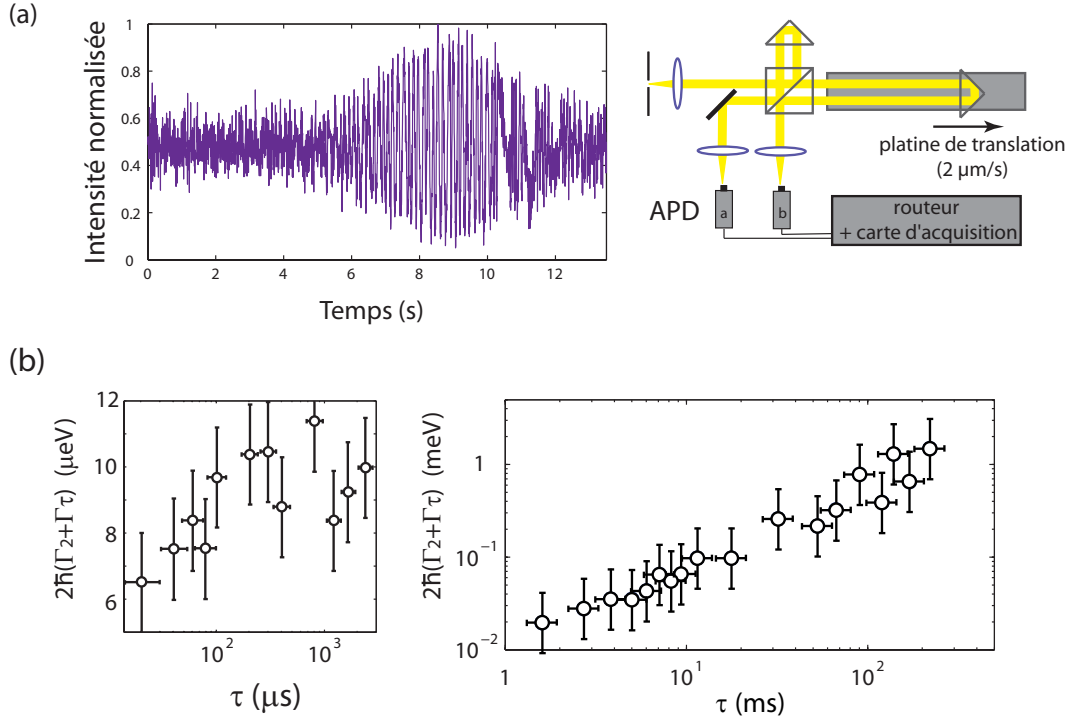


FIGURE 7.3 — Résultats issus de ma thèse sur les propriétés spectrales de nanocristaux individuels de CdSe/ZnS : (a) Interférogramme de Michelson à température ambiante (bras de l'interféromètre translaté à  $2\mu\text{m/s}$ , passage par la teinte plate à  $t = 9\text{ s}$ ) [31]. (b) Largeur spectrale effective (largeur réelle  $2\hbar\Gamma_2$  + diffusion spectrale pendant  $\tau$  notée  $2\hbar\Gamma_\tau$ ) d'un nanocristal de CdSe/ZnS, en fonction de  $\tau$  aux échelles des micro- et millisecondes [19].

A **basse température**, le spectre d'émission est beaucoup plus étroit mais la mesure de sa largeur est perturbée par la **diffusion spectrale** due aux mouvements de charges dans l'environnement local du nanocristal [430] : pour un nanocristal de CdSe/ZnS à 10 K, dans un spectre enregistré sur une durée de 1 s, la largeur spectrale est de l'ordre de 1 meV (0,3 nm) (au mieux de  $120\mu\text{eV}$  [431] mais très rarement [432]), largeur correspondant principalement aux fluctuations de longueur d'onde pendant la durée de l'enregistrement. Il n'est pas possible d'enregistrer un spectre très rapidement sur un nanocristal individuel puisqu'il n'émet, typiquement, que 10 000 photons par seconde.

La détermination de la largeur spectrale de l'émission en s'affranchissant de la diffusion spectrale a fait l'objet de la fin de la thèse de Xavier Brokmann et de ma thèse sous la direction de J.-P. Hermier [31]. Notre équipe a mis en place une méthode originale baptisée Spectroscopie de Fourier à Corrélation de Photons (SFCP) permettant d'extraire l'information spectrale à partir des corrélations d'intensités  $g_{ij}(\tau)$  entre les deux photodiodes placées en sortie d'un interféromètre de Michelson [21, 22].

La figure 7.3(b) trace le résultat obtenu en 2006 pour un nanocristal de CdSe/ZnS [19, 20]. La figure représente, en fonction de  $\tau$ , la largeur spectrale de la raie à zéro phonon extraite à partir des corrélations  $g_{ij}(\tau)$ , correspondant donc à la largeur spectrale d'émission notée  $2\hbar\Gamma_2$  ( $1/\Gamma_2$  étant le temps de cohérence) à laquelle s'ajoute l'amplitude  $2\hbar\Gamma_\tau$  de la diffusion spectrale pendant un temps  $\tau$ . L'échelle de temps accessible par cette méthode s'étend sur 5 ordres de grandeurs. La diffusion spectrale est de l'ordre de  $5\mu\text{eV}$  ( $1,5\text{ pm}$  en longueur d'onde) sur quelques centaines de microsecondes, et de  $0,1\text{ meV}$  ( $30\text{ pm}$ ) sur  $0,1\text{ ms}$ , et la largeur de la raie à zéro phonon  $2\hbar\Gamma_2$  est inférieure à  $6\mu\text{eV}$  ( $1,7\text{ pm}$ ).

La synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS a permis des progrès remarquables sur les propriétés d'émission des nanocristaux. Notamment, il a été montré qu'en-dessous de  $30\text{ K}$  un nanocristal de CdSe à coquille épaisse de CdS ( $6\text{ nm}$ ) est toujours chargé négativement [433] et qu'il présente une émission parfaitement stable, sans fluctuations sur des échelles de  $50\text{ ns}$  à  $100\text{ ms}$  (suppression du scintillement) et d'efficacité quantique proche de  $100\%$  [434]. Ceci indique que la recombinaison du trion (état excité du nanocristal chargé, constitué de 2 électrons + 1 trou) par effet Auger est totalement inhibée et n'entre pas en compétition avec la recombinaison radiative.

J'ai participé en 2014 à une étude [2] effectuée par J.-P. Hermier au GeMAC sur des nanocristaux synthétisés dans l'équipe de B. Dubertret (ESPCI) et constitués d'un coeur de rayon  $3\text{ nm}$  et d'une coquille de CdS de  $11\text{ nm}$ . L'utilisation de la SFCP a montré que ces émetteurs présentaient une largeur spectrale de  $50\mu\text{eV}$  (i.e.  $15\text{ pm}$ ) pour des valeurs de  $\tau$  descendant jusqu'à  $250\text{ ns}$ , sans qu'un effet de diffusion spectrale important soit observé. Ces résultats suggèrent que la diffusion spectrale n'est pas responsable de cette largeur spectrale relativement importante, et que c'est l'état trion lui-même qui est peu cohérent, peut-être parce que les interactions entre les trois charges mènent à une décohérence plus importante que dans le cas de l'émission par un exciton.

*Les nanocristaux présentent plusieurs propriétés intéressantes pour tester le rôle du déphasage : tout d'abord, ils sont déposés par spin coating avec une densité faible et aisément contrôlée, ce qui permet d'observer un seul émetteur et d'éviter les effets de couche de mouillage rencontrés avec les boîtes quantiques qui peuvent contribuer à alimenter la cavité ; de plus, l'émission des nanocristaux peut être étudiée sur une gamme de températures de  $10\text{ K}$  à  $300\text{ K}$  et leur largeur spectrale varie avec la température sur environ 5 ordres de grandeur ; la diffusion spectrale est une difficulté importante pour l'étude spectrale des nanocristaux (quoiqu'elle semble très limitée pour les nanocristaux de CdSe/CdS), mais le cavity feeding pourrait précisément apporter une solution à ce problème, dans la mesure où l'amplitude de la diffusion (typiquement  $1\text{ meV}$ ) est de l'ordre du désaccord qui peut être comblé par le mécanisme d'alimentation de la cavité. L'objectif du projet Ponimi est d'étudier le couplage d'un nanocristal à une cavité optique en comparant les régimes où l'émetteur est respectivement spectralement plus étroit et plus large que la cavité, ce qui nécessiterait une cavité de facteur de qualité de quelques centaines à quelques milliers. Les facteurs de qualité de quelques centaines des cavités à modes plasmons de Tamm sont donc appropriés pour cette étude.*

## Conclusion

J'ai décrit dans ce chapitre mon projet de recherche actuel portant sur le couplage de nanocristaux de CdSe/CdS à une cavité à plasmons de Tamm. Le couplage de nanocristaux à des cavités a été relativement peu réalisé pour le moment en raison des difficultés de dépôt contrôlé des nanocristaux. Les modes de Tamm, qui sont l'objet d'un nombre croissant d'études depuis quelques années, permettront de réaliser un positionnement déterministe du nanocristal et d'atteindre des facteurs de qualité de quelques centaines par des méthodes de fabrication très proches de celles utilisées pour les antennes "patch" du chapitre 5. Nous avons réalisé de premières mesures sur des ensembles de nanocristaux couplés à des cavités à modes de Tamm à température ambiante.

Ce travail est motivé par l'étude du rôle de la décohérence et du couplage aux phonons dans le couplage. Les nanocristaux offrent la possibilité, en passant de 10 à 300 K, de varier la décohérence sur 4 à 5 ordres de grandeur, en passant du régime de l'émetteur spectralement plus étroit que la cavité au régime de l'émetteur plus large. La décohérence liée aux phonons, propre à l'électrodynamique quantique en cavité en milieu solide, est en général vue comme un inconvénient mais l'alimentation de la cavité pourrait permettre de s'affranchir de la condition d'accord spectral.

# Chapitre 8

## Conclusion générale et perspectives

Mon activité de recherche depuis 2007 s'est inscrite dans le contexte du lancement de l'activité « Nanophotonique et optique quantique » à l'INSP, avec pour objectif d'étudier l'effet de l'environnement photonique sur la fluorescence de nano-émetteurs, sources de photons uniques. Ces travaux se fondent sur la règle d'or de Fermi qui montre que le taux de déclin de la luminescence est proportionnel à la densité d'états photoniques disponibles (effet Purcell), si bien que l'émission lumineuse peut être contrôlée, exaltée ou inhibée via l'environnement photonique. L'exaltation de l'excitation, la redirection de l'émission et la modification de sa polarisation sont d'autres effets qui peuvent être contrôlés via l'environnement.

Les nano-émetteurs étudiés sont des **nanocristaux colloïdaux** de semi-conducteurs, fluorophores brillants et efficaces, y compris à température ambiante, dont la longueur d'onde d'émission peut être choisie via leur taille dans tout le domaine visible. Je connais bien ces émetteurs pour les avoir étudiés pendant mon stage de DEA et ma thèse. La plupart des nanocristaux que nous avons utilisés ont été obtenus dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe de Benoît Dubertret (LPEM, ESPCI, Paris), qui synthétise des nanocristaux de CdSe/CdS particulièrement stables. Nous réalisons aussi des caractérisations (spectres, déclins, scintillement, dégroupement etc.) pour l'équipe de Pham Thu Nga (IMS, VAST, Hanoi) qui synthétise des nanocristaux d'alliages ternaires (notamment dans le cadre du financement CNRS PICS PLATO dont je suis porteur depuis 2014).

Les **cristaux photoniques** offrent de nombreuses possibilités pour la manipulation de la luminescence. Des échantillons **bidimensionnels** (réseaux de trous) d'excellente qualité peuvent être obtenus par lithographie électronique, ce qui permet aussi de réaliser des cavités par l'insertion d'un défaut (lacunes de trous). Nous nous sommes intéressés à de tels échantillons fabriqués au LAAS par O. Gauthier-Lafaye et S. Bonenfant. Nous avons obtenus en 2007-2010 de premiers résultats encourageants avec des cavités de facteurs de qualité de quelques centaines et des longueurs d'onde autour de 600 nm accordables via les paramètres géométriques de la cavité. Nos essais préliminaires pour déposer des nanocristaux sur ces cavités n'ont cependant pas été satisfaisants ; la collaboration a ensuite été interrompue suite au départ en retraite anticipée de Sophie

Bonnefont. Le faible nombre de réalisations rapportées depuis dans la littérature sur le couplage de nanocristaux individuels à des cavités de cristaux photoniques confirme la difficulté de ces expériences. Le contrôle déterministe de la position de l'émetteur est une tâche encore plus difficile et pour laquelle les micropiliers ou les microdisques métalliques, pouvant être fabriqués par lithographie optique "in situ" comme décrit aux chapitres 5 et 7, constituent peut-être des structures plus favorables.

Pour la réalisation de cristaux photoniques tridimensionnels, les protocoles de lithographie sont extrêmement exigeants et l'auto-assemblage fournit des alternatives intéressantes. La réalisation d'**opales artificielles** à base de billes auto-organisées en réseaux et d'opales inverses est actuellement bien maîtrisée ; il est possible d'obtenir des échantillons organisés dont le motif présente la même orientation sur des échelles de quelques centimètres, avec une épaisseur d'une dizaine de microns. Nos travaux ont débuté avec des opales de billes de silice synthétisées par Pham Thu Nga dans le cadre de notre collaboration avec l'IMS (Hanoi, Vietnam), par A. Redkin dans le cadre de notre collaboration avec A. Gruzintsev (IMTHPM, Chernogolovka, Russie) et par S. Ravaine (CRPP, Bordeaux). Nos études en gonioréflexométrie, combinées à d'autres mesures dans l'infrarouge (collab. B. Gallas, INSP) ont permis de caractériser les opales et d'éclaircir certains aspects connus mais mal compris de leurs propriétés optiques.

Les opales ne présentent pas de bande interdite (omnidirectionnelle) mais des bandes « stoppantes » dont la longueur d'onde dépend de l'angle considéré, si bien que l'effet d'inhibition de l'émission est limité et sa démonstration doit être argumentée de façon précise. Nous avons réalisé l'une des premières démonstrations rigoureuses de l'**effet Purcell** dans un cristal photonique tridimensionnel et montré une diminution de 9 % du taux de déclin des nanocristaux par l'effet de cristal photonique, en accord avec la théorie.

Le travail de thèse de Phan Ngoc Hong, effectué sous la direction de Catherine Schwob en 2010-2013 et que je n'ai pas décrit dans ce manuscrit, a permis avec la collaboration de Pham Thu Nga de mettre en place dans l'équipe la **synthèse de billes de silice et leur dépôt auto-organisé en opales**, ainsi que la réalisation contrôlée d'un défaut planaire (couche de silice ou de billes plus grosses). Ces travaux se poursuivent, toujours sous la direction de C. Schwob, avec la thèse de Céline Bourdillon (commencée en 2013) et le stage post-doctoral de Sarra Gam Derrouich commencé en 2014, en collaboration avec Claire Mangeney à l'ITODYS et M. Goldmann et M.-C. Fauré à l'INSP (projet ANR Calypso). Ces travaux visent à intégrer des nanocristaux dans une opale inverse de polymère à empreinte moléculaire de dimensions microscopiques, afin de détecter optiquement des quantités infimes d'une molécule cible de manière sélective. Ce projet permettra donc de combiner des procédés de chimie et d'auto-organisation pour réaliser un dispositif nanophotonique appliqué à la **détection sélective de polluants**.

La **plasmonique** peut permettre un couplage plus important en raison de la forte localisation du champ électromagnétique, à condition de pouvoir maîtriser la fabrication des échantillons sur des échelles inférieures à la longueur d'onde et de pouvoir se placer dans des conditions où le gain lié aux modes plasmoniques est supérieur aux



pertes ohmiques. Nos travaux dans ce domaine ont débuté par le couplage aux modes plasmoniques propagatifs (SPP) de **surfaces d'or planes**, ce qui permet une bonne maîtrise de la fabrication des échantillons (rugosité 1-2 nm), du positionnement des émetteurs (distance or-nanocristaux) et de la description théorique du système. Nous avons montré sur des nanocristaux individuels une accélération de l'émission jusqu'à un facteur 5 - 7 et, pour une distance émetteur-nanocristal de 80 nm, une augmentation de l'intensité détectée par nanocristal d'un facteur 2 à 3, les différences entre nanocristaux pouvant être attribuées à leur orientation aléatoire. La théorie reproduit bien ces mesures et permet de séparer les différentes contributions (radiative, SPP, pertes "LSW"). Elle montre que l'essentiel du gain est lié à l'exaltation de l'excitation et à l'amélioration de la collection, tandis que les modes SPP représentent environ la moitié de l'émission et sont perdus puisqu'ils sont dissipés par effet Joule.

L'introduction, sur la surface métallique, de rugosités ou d'un relief périodique permet de coupler les modes SPP aux modes photoniques et de récupérer une partie des SPP sous forme de rayonnement. Il est donc important d'estimer la proportion de SPP récupérée (que nous appelons efficacité d'extraction), ce qui est délicat car le nombre de SPP excités au départ est mal connu.

Nous avons réalisé des **structures métalliques périodiques** en recouvrant d'or nos opales artificielles. Ces échantillons constituent des « cristaux plasmoniques » dans la mesure où ils présentent une périodicité qui peut se modéliser par des structures de bandes des modes électromagnétiques analogues à celles des cristaux photoniques. Les spectres de réflexion montrent des creux d'absorption presque totale associée à l'excitation de modes SPP, la fréquence de ces modes étant bien décrite qualitativement par notre modèle, voire quantitativement pour des reliefs inférieurs à 50-100 nm. L'étude du diagramme de rayonnement des nanocristaux a permis, en s'appuyant sur notre modèle, d'estimer l'**efficacité d'extraction** des SPP. La valeur obtenue (de l'ordre de 5 %) est suffisante pour augmenter le signal total détecté de 15-20 %.

Ces travaux se poursuivent dans l'équipe par une collaboration avec L. Douillard et F. Charra (CEA) afin de caractériser ces échantillons par **microscopie à photo-émission d'électrons (PEEM)**. Les images obtenues pour le moment (thèses de H. Frederich puis de C. Lethiec) montrent des contributions à la fois de modes SPP et de modes très localisés (points chauds) et suggèrent un couplage entre ces modes. Ils illustrent aussi le rôle des défauts de l'échantillon (liés aux défauts du substrat opale) à différentes échelles de taille : certains points de contact entre billes concentrent, par effet de pointe, des points chauds plus ou moins intenses, tandis que les craquelures jouent le rôle de « lanceurs » de plasmons en levant la contrainte d'accord de phase entre le photon incident et le plasmon créé. Des mesures complémentaires afin de compléter notre compréhension de ces mécanismes sont en cours dans le cadre de la thèse de Guillaume Binard, commencée en 2014 et dirigée par Agnès Maître. Une direction de travail ultérieure pourra être de jouer sur la dispersion en taille des billes de silice et sur les paramètres de dépôt de l'opale pour contrôler le niveau de désordre du cristal plasmonique et étudier le rôle du désordre sur les modes plasmoniques et leur couplage aux nanocristaux.

La notion de **nano-antenne optique** a émergé depuis une dizaine d'année pour

désigner des structures facilitant le couplage entre un dipôle oscillant et le champ électromagnétique propagatif. Ces antennes doivent combiner, de préférence sur une large bande spectrale, une forte localisation du champ électromagnétique au niveau de l'émetteur (il est donc intéressant de travailler avec des antennes métalliques) et un contrôle de la direction d'émission (par exemple, pour une étude microscopique, l'émission doit être suffisamment directive pour être bien collectée par un objectif). Les antennes patch constituées d'un disque métallique situé à 30 nm d'une surface métallique présentent ces caractéristiques et peuvent être réalisées par lithographie optique, la lithographie « in situ » développée par Pascal Senellart (LPN) permettant de plus de positionner le centre du disque au niveau d'un émetteur. En collaboration avec Jean-Jacques Greffet et François Marquier (IOGS), P. Senellart et B. Dubertret, nous avons couplé des agrégats de nanocristaux à des antennes patch, montrant une émission sur un cône de  $\pm 30^\circ$  et un facteur d'accélération du déclin de 60-80 pour un dipôle vertical. La suite de ces travaux fait actuellement l'objet de la thèse d'Amit Raj Dhawan, dirigée par Agnès Maître, dans le but de mettre en place la procédure de lithographie in situ dans l'équipe et de l'adapter au cas des nanocristaux, ce qui nécessite d'importants changements de protocole liés à la luminescence propre des résines disponibles. Des travaux ultérieurs pourront porter sur le contrôle de la forme des antennes ou sur le couplage entre plusieurs structures.

Pour ces différentes structures métalliques (surface plane ou périodique, antenne), le choix de travailler dans le domaine visible permet de bénéficier de nanocristaux de très bonne qualité et d'utiliser des détecteurs plus efficaces, mais les pertes ohmiques sont importantes. Ceci se manifeste par une efficacité d'extraction des SPP faible pour la surface périodique, et par une efficacité quantique très faible pour nos antennes patch. Cependant, le modèle simple de la section 1.3.3 a montré que l'intensité lumineuse émise peut être augmentée sous l'effet de l'environnement optique, malgré d'éventuelles pertes liées au métal et parfois sans que celles-ci aient d'influence. Nous avons ainsi mesuré une augmentation du signal (i) d'un facteur 2 à 3 pour une surface d'or plane par rapport à une mesure de référence sur lame de verre (distance or-émetteur 80 nm) ; (ii) estimée à 20-30 % pour une surface métallique périodique par rapport à une surface plane (distance or-émetteur 70 nm) ; et (iii) de l'ordre d'un facteur 10 dans une antenne patch par rapport à un émetteur sur surface d'or plane sans antenne (distance or-émetteur 15 nm). Un gain supérieur pourra être obtenu en remplaçant l'or par l'argent ou en travaillant à plus grande longueur d'onde. Ainsi, pour une antenne patch d'argent, une efficacité quantique de l'ordre de 40 % est calculée sur la gamme 700-1000 nm.

Dans l'étude des nanocristaux individuels, une part importante de la thèse de C. Lethiec que j'ai co-encadrée (2011-2014) a été consacrée à montrer le lien entre le caractère plus ou moins polarisé de l'émission et l'orientation du dipôle émetteur. Cette question, qui à ma connaissance n'avait jamais été traitée en détail, est importante pour nos travaux car le couplage d'un émetteur à un mode optique sera d'autant plus fort que le dipôle émetteur sera parallèle au champ électrique de ce mode (nous en avons vu des exemples sur les surfaces métalliques planes ou les antennes patch). Nous avons calculé, dans une large gamme de situations expérimentales (ouverture numérique, interface air-substrat), le lien entre le degré de polarisation et l'orientation. **La polarimétrie**

**constitue donc une méthode efficace de détermination de l'orientation**, y compris dans certains cas (comme la proximité d'une surface d'or, qui nous intéresse directement) où la méthode plus répandue de l'imagerie défocalisée n'est pas exploitable. Le rôle important joué par la proximité d'une interface sur le degré de polarisation est une illustration du rôle de l'environnement sur la polarisation d'émission. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer l'orientation de nanocristaux de CdSe/ZnS et de CdSe/CdS (collab. B. Dubertret) et de nano-bâtonnets de CdSe/CdS (collab. L. Carbone,>NNL, Lecce et A. Bramati, LKB, Paris). Une application de cette méthode a été effectuée à l'INSP (collab. E. Lacaze, INSP et A. Bramati, LKB) pour mesurer l'orientation de nano-bâtonnets dilués dans un cristal liquide et démontrer le contrôle de l'orientation de bâtonnets individuels par le cristal liquide. Ces études se poursuivent dans le cadre de la thèse de Nguyen Thu Loan dirigée par A. Maître qui étudie la polarisation d'émission de nanoplaquettes (collab. B. Dubertret). Pour nos travaux sur le couplage d'un émetteur à l'environnement, cette méthode pourra être utilisée pour connaître l'orientation d'un émetteur, voire pour choisir un émetteur d'orientation favorable par la méthode de lithographie in situ.

Mon travail porte actuellement sur le **couplage de nanocristaux à des modes plasmons de Tamm**, dans le cadre du projet ANR - JCJC Ponimi que je porte et qui finance la thèse de Fu Feng débutée en 2013. Les modes de Tamm sont des modes confinés à l'interface entre le métal et le miroir de Bragg ; un disque déposé sur un miroir constituera donc une cavité à mode de Tamm, avec un facteur de qualité de quelques centaines à quelques milliers. La fabrication de ces structures, proches des antennes patch, bénéficie de l'expérience de l'équipe dans ce domaine. Nous avons fabriqué de premiers échantillons de cavités à modes de Tamm comprenant une couche dense de nanocristaux, et montré une émission par le mode plasmon de Tamm dont nous avons caractérisé la direction. Nous travaillons actuellement à l'étude du couplage de nanocristaux individuels à un plasmon de Tamm et du **rôle de la décohérence**. Les nanocristaux constituent sur ce point des émetteurs intéressants dans la mesure où leur temps de cohérence (inverse de la largeur spectrale) peut varier, entre 10 et 300 K, de 4 ou 5 ordres de grandeur, ce qui permet de passer du régime où l'émetteur est spectralement plus étroit que la cavité à celui où il est plus large que la cavité. Dans ce second régime, la décohérence de l'émission peut permettre le couplage émetteur-cavité en-dehors de la résonance (effet d'alimentation de la cavité). Le rôle du déphasage pur et des phonons, propre aux expériences d'électrodynamique quantique en cavité en milieu solide et constituant généralement un inconvénient, pourrait ainsi être utilisé pour faciliter le couplage en relâchant la condition d'accord spectral.

# Bibliographie

- [1] Amit Raj Dhawan, Fu Feng, Laurent Coolen et Agnès Maître, "Semiconductor luminescent colloidal core-shell nanorods and dot-in-rods", à paraître dans IEEE Photonics Journal,
- [2] Louis Biadala, Hugo Frederich, Laurent Coolen, Stéphanie Buil, Xavier Quélin, Clémentine Javaux, Michel Nasilowski, Benoît Dubertret et Jean-Pierre Hermier, "Photon-correlation Fourier spectroscopy of the trion fluorescence in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals", Phys. Rev. B **91**, 085416 (2015),
- [3] Laurent Pelliser, Mathieu Manceau, Clotilde Lethiec, Delphine Coursault, Stefano Vezzoli, Godfrey Leménager, Laurent Coolen, Massimo DeVittorio, Ferruccio Pisanello, Luigi Carbone, Agnès Maître, Alberto Bramati et Emmanuelle Lacaze, "Alignment of rod-shaped single photon emitters dynamically driven by line defects in liquid crystals", Adv. Funct. Mat. **25**, 1719 (2015)
- [4] Clotilde Lethiec, Ferruccio Pisanello, Luigi Carbone, Alberto Bramati, Laurent Coolen et Agnès Maître, "Polarimetry-based analysis of dipolar transitions of single colloidal CdSe/CdS dot-in-rods", New J. Phys. **16**, 093014 (2014),
- [5] Phan Ngoc Hong, Paul Bénalloul, Zineb Guennouni-Assimi, Rana Farha, Céline Bourdillon, Marie-Claude Fauré, Michel Goldmann, Willy Daney de Marcillac, Laurent Coolen, Agnès Maître et Catherine Schwob, "Optical properties of an opal with a planar defect fabricated by inverse Schaefer and Langmuir-Blodgett techniques", Opt. Quant. Electron. DOI 10.1007/s11082-014-9939-6 (2014),
- [6] Hai Yen Nguyen, Willy Daney de Marcillac, Clotilde Lethiec, Ngoc Hong Phan, Catherine Schwob, Agnès Maître, Quang Liem Nguyen, Van Vu Le, Paul Bénalloul, Laurent Coolen et Pham Thu Nga, "Synthesis and optical properties of core/shell ternary/ternary CdZnSe/ZnSeS quantum dots", Opt. Mater. **36**, 1534 (2014),
- [7] Clotilde Lethiec, Julien Laverdant, Henri Vallon, Clémentine Javaux, Benoît Dubertret, Jean-Marc Frigerio, Catherine Schwob, Laurent Coolen et Agnès Maître, "Measurement of three-dimensional dipole orientation of a single fluorescent nanoemitter by emission polarization analysis", Phys. Rev. X **4**, 021037 (2014),
- [8] Hugo Frederich, Fangfang Wen, Julien Laverdant, Willy Daney de Marcillac, Catherine Schwob, Laurent Coolen et Agnès Maître, "Determination of the surface plasmon polariton extraction efficiency from a self-assembled plasmonic crystal", Plasmonics **9**, 917 (2014)
- [9] Amaury Avoine, Phan Ngoc Hong, Hugo Frederich, Kifle Aregahegn, Paul Bénalloul, Laurent Coolen, Catherine Schwob, Pham Thu Nga, Bruno Gallas et Agnès Maître, "Measurement and modelization of silica opal optical properties", Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol. **5**, 015005 (2014),

- [10] Phan Ngoc Hong, Paul Bénalloul, Laurent Coolen, Agnès Maître et Catherine Schwob, "A sputtered-silica defect layer between two artificial silica opals : an efficient way to engineer well-ordered sandwich structures", *J. Mat. Chem. C* **1**, 5381 (2013)
- [11] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart et A. Maître, "Controlling Spontaneous Emission with Plasmonic Optical Patch Antennas", *Nano Lett.* **13**, 1516 (2013),
- [12] Amaury Avoine, Phan Ngoc Hong, Hugo Frederich, Jean-Marc Frigerio, Laurent Coolen, Catherine Schwob, Pham Thu Nga, Bruno Gallas et Agnès Maître, "Measurement and modelization of silica opal reflection properties : Optical determination of the silica index", *Phys. Rev. B* **86**, 165432 (2012)
- [13] H. Frederich, F. Wen, J. Laverdant, L. Coolen, C. Schwob et A. Maître, "Isotropic broadband absorption by a macroscopic self-organized plasmonic crystal", *Optics Express* **19**, 24424 (2011),
- [14] J. Laverdant, W. Daney de Marcillac, C. Barthou, V. D. Chinh, C. Schwob, L. Coolen, P. Benalloul, P. T. Nga et A. Maître, "Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals", *Materials* **4**, 1182-1193 (2011),
- [15] A. Avoine, C. Vion, J. Laverdant, S. Bonnefont, O. Gauthier-Lafaye, L. Coolen et A. Maître, "Photonic crystal cavity modes in the visible range characterized by scattering spectroscopy", *Phys. Rev. A* **82**, 063809 (2010),
- [16] Céline Vion, Piernicola Spinicelli, Laurent Coolen, Carlos Barthou, Jean-Marc Frigerio, Jean-Pierre Hermier et Agnès Maître, "Controlled modification of Single colloidal CdSe/ZnS quantum dots fluorescence through interactions with gold surface plasmons", *Opt. Express* **18**, 7440-7455 (2010),
- [17] C. Barthou, C. Vion, L. Coolen, P. Benalloul, Pham Thu Nga, Vu Duc Chinh, Pham Thuy Linh, Vu Thi Bich, Pham Thu Nga et A. Maître, "Luminescence Properties of II/VI Semiconductor Colloidal Nanocrystals at Collective and Single Scale", *Asean Workshop On Advanced Materials Science And Nanotechnology (Nha Tran, Vietnam, 15-21 septembre 2008)*, IOP Publishing, *Journal of Physics : Conference Series* **187** (2009) 012018,
- [18] C. Vion, C. Barthou, P. Bénalloul, C. Schwob, L. Coolen, A. Gruzintev, G. Emelchenko, V. Masalov, J.-M. Frigerio et A. Maître, "Manipulating emission of CdTeSe nanocrystals embedded in three-dimensional photonic crystals", *J. Appl. Phys.* **105**, 113120 (2009),
- [19] L. Coolen, P. Spinicelli et J.-P. Hermier, "Emission spectrum and spectral diffusion of a single CdSe/ZnS nanocrystal measured by photon-correlation Fourier spectroscopy", *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, 1463 (2009),
- [20] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli et J.-P. Hermier, "Emission characterization of a single CdSe-ZnS nanocrystal with high time and spectral resolution by photon-correlation Fourier spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027403 (2008),
- [21] L. Coolen, X. Brokmann et J.-P. Hermier, "Modeling coherence measurements on a spectrally-diffusing single-photon emitter", *Phys. Rev. A* **76**, 033824 (2007),
- [22] X. Brokmann, M. Bawendi, L. Coolen et J.-P. Hermier, "Photon correlation Fourier spectroscopy", *Opt. Express* **14**, 6333 (2006),
- [23] X. Brokmann, L. Coolen, J.-P. Hermier et M. Dahan, "Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface", *Chem. Phys.* **318**, 91 (2005),

- [24] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan et J.-P. Hermier, "Measurement of the radiative and non-radiative decay rates of single CdSe nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403 (2004),
- [25] Clotilde Lethiec, « Emission polarisée de nanoémetteurs ; excitation de plasmons sur une surface métallique », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 26 juin 2014,
- [26] Cherif Belacel, « Emission de nanocristaux semi-conducteurs dans une antenne patch plasmonique », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 14 janvier 2013,
- [27] Phan Ngoc Hong, « Planar defect in a self-organized photonic crystal : synthesis, optical characterization and study of the fluorescence of nanocrystals embedded in the defect », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 23 avril 2013,
- [28] Hugo Frederich, « Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage à des émetteurs fluorescents », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 16 novembre 2012,
- [29] Amaury Avoine, « Etude optique de cristaux photoniques : opales et cavités 2D », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 12 décembre 2011,
- [30] Céline Vion, « Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques », thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 30 juin 2009,
- [31] Laurent Coolen, « Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocristal individuel de CdSe », thèse de doctorat de l'Université Denis Diderot, soutenue le 8 décembre 2006.
- [32] P. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **114**, 243-265 (1927),
- [33] E. Fermi, *Nuclear Physics*, University of Chicago Press (1950)
- [34] voir C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, "Processus d'interaction entre photons et atomes" (pour la règle d'or de Fermi) et "Photons et atomes" (pour l'emploi du hamiltonien dipolaire électrique  $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r})$ ), EDP Sciences/CNRS Editions, Paris,
- [35] J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gérard, D. Maystre et A. Tchebnokov, "Les cristaux photoniques ou la lumière en cage", Hermès Science Publications (2003),
- [36] E. M. Purcell, "Spontaneous emission probabilities at radiofrequencies", *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946),
- [37] L. Novotny et B. Hecht, "Principles of Nano-optics", Cambridge University Press (2006),
- [38] A. Rahmani et F. de Fornel, "Emission photonique en espace confiné", Editions Eyrolles (2000),
- [39] G. W. Ford et W. H. Weber, "Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces", *Physics Reports* **113**, 195 (1984),
- [40] R. R. Chance, A. Prock et R. Silbey, "Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface", *J. Chem. Phys.* **60**, 2744 (1974),
- [41] G. Bruhat, "Cours d'optique", 6<sup>e</sup> édition, Masson, Paris (1965),
- [42] K. H. Drexhage, "Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time", *J. Lumin* **1-2**, 693 (1970),

- [43] P. Goy, J.-M. Raymond, M. Gross et S. Haroche, "Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission", *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1903 (1983),
- [44] R. G. Hulet, E. S. Hilfer et D. Kleppner, "Inhibited spontaneous emission by a Rydberg atom", *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2137 (1985),
- [45] W. Jhe, A. Anderson, E. A. Hinds, D. Meschede, L. Moi et S. Haroche, "Suppression of spontaneous decay at optical frequencies : test of vacuum-field anisotropy in confined space", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 666 (1987),
- [46] D. J. Heinzen, J. J. Childs, J. E. Thomas et M. S. Feld, "Enhanced and Inhibited Visible Spontaneous Emission by Atoms in a Confocal Resonator", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1320 (1987),
- [47] M. Suzuki, H. Yokoyama, S. D. Brorson et E. P. Ippen, "Observation of spontaneous lifetime change of dye-containing Langmuir-Blodgett films in optical microcavities", *Appl. Phys. Lett.* **58**, 998 (1991),
- [48] A. M. Vredenberg, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, D. C. Jacobson, P. M. Poate et G. J. Zydzik, "Controlled atomic spontaneous emission from  $\text{Er}^{3+}$  in a transparent Si/SiO<sub>2</sub> microcavity", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 517 (1993),
- [49] M. Bayer, T. L. Reinecke, L. Weidner, A. Larionov, A. Mc Donald et A. Forchel, "Inhibition and enhancement of the spontaneous emission of quantum dots in structured microresonators", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3168 (2001),
- [50] J.-M. Gérard, S. Sermage, B. Gayral, E. Costard et V. Thierry-Mieg, "Enhanced spontaneous emission for InAs quantum boxes in a monolithic optical microcavity", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1110 (1998),
- [51] B. Gayral, J.-M. Gérard, B. Sermage, A. Lemaître et C. Dupuis, "Time-resolved probing of the Purcell effect for InAs quantum boxes in GaAs microdisks", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2828 (2001),
- [52] A. Kiraz, P. Michler, C. Becher, B. Gayral, A. Imamoglu, L. Zhang et E. Hu, "Cavity-quantum electrodynamics using a single InAs quantum dot in a microdisk structure", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3932 (2001),
- [53] E. Moreau, I. Robert, J.-M. Gérard, I. Abram, L. Manin et V. Thierry-Mieg, "Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2865 (2001),
- [54] H. J. Kimble, M. Dagenais and L. Mandel, "Photon antibunching in resonance fluorescence", *Phys. Lett. Rev.* **39**, 691 (1977),
- [55] F. Diedrich et H. Walther, "Nonclassical radiation of a single stored ion", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 203 (1987),
- [56] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit et H. Talon, "Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516 (1992),
- [57] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat et P. Grangier, "Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond", *Opt. Lett.* **25**, 1294 (2000),
- [58] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda et H. Weinfurter, "Stable solid-state source of single photons", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000),
- [59] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse et S. K. Buratto, "Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature", *Nature* **406**, 968 (2000),

- [60] B.Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos et W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 399 (2000),
- [61] G. Messin, J.-P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles et M. Dahan, "Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals", *Opt. Lett.* **26**, 1891 (2001),
- [62] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu et A. Imamoglu, "A quantum dot single-photon turnstile device", *Science* **290**, 2282 (2000)
- [63] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel et H. Zbinden, "Quantum cryptography", *Rev. Mod. Phys.* **74**, 145 (2002)
- [64] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat et P. Grangier, "Single photon quantum cryptography", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901 (2002)
- [65] S. V. Gaponenko, "Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals", Cambridge University Press (1998),
- [66] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko et V. A. Tsekhomskii, *Fiz. Khim. Stekla* **6**, 511 (1980),
- [67] A. I. Ekimov et A. A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal", *Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz* **40**, 337 (1984); *JEPT Lett.* **40**, 1136 (1984),
- [68] A. Alivisatos, A. Harris, N. Levinos, M. Steigerwald et L. Brus, "Electronic states of semiconductor clusters : homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum", *J. Chem. Phys.* **89**, 4001 (1988),
- [69] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993),
- [70] R. Rossetti, S. Nakahara et L. E. Brus, "Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution", *J. Chem. Phys.* **79**, 1086 (1983),
- [71] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss et A. P. Alivisatos, "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels", *Science* **281**, 2013 (1998)
- [72] W. C. W. Chan et S. Nie, "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection", *Science* **281**, 2016 (1998)
- [73] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen et M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463 (1997)
- [74] M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals", *J. Phys. Chem.* **100**, 468 (1996)
- [75] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals", *Nature* **383**, 802 (1996),
- [76] Th. Basché, S. Kummer et C. Bräuchle, "Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule", *Nature* **373**, 132 (1995),
- [77] B. R. Fisher, H.-J. Eisler, N. E. Stott et M. G. Bawendi, "Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes", *J. Phys. Chem. B* **108**, 143 (2004),



- [78] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth et V. I. Klimov, "Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : intrinsic limits to the dark-exciton lifetime", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2793 (2003),
- [79] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien et W. E. Moerner, "On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein", *Nature* **388**, 355 (1997),
- [80] J. Schuster, F. Cichos et C. von Borczyskowski, "Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051915 (2005),
- [81] Al. L. Efros et M. Rosen, "Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot", *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997)
- [82] S. A. Blanton, M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest, "Photoluminescence wandering in single CdSe nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3905 (1996)
- [83] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles et M. G. Bawendi, "Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3301 (2000)
- [84] S. A. Empedocles et M. G. Bawendi, "Quantum-confined Stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots", *Science* **278**, 2114 (1997)
- [85] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan et J.-P. Hermier, "Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 712 (2004),
- [86] C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F. V. Mikulec et M. G. Bawendi, "On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots", *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619 (2002),
- [87] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros et M. Rosen, "Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728 (1995)
- [88] Olivier Labeau, Philippe Tamarat et Brahim Lounis, "Température dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404 (2003),
- [89] D. E. Gomez, M. Califano et P. Mulvaney, "Optical properties of single semiconductor nanocrystals", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4989-5011 (2006),
- [90] L. Pincherle, "Auger Effect in Semiconductors", *Proc. Phys. Soc. B* **68**, 319 (1955)
- [91] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier et B. Dubertret, "Towards non-blinking colloidal quantum dots", *Nature Mat.* **7**, 659 (2008),
- [92] Yongfen Chen, Javier Vela, Han Htoon, Joanna L. Casson, Donald J. Werder, David A. Bussian, Victor I. Klimov et Jennifer A. Hollingsworth, "Giant Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking", *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026-5027 (2008),
- [93] Xiaoyong Wang, Xiaofan Ren, Keith Kahen, Megan A. Hahn, Manju Rajeswaran, Sara Maccagnano-Zacher, John Silcox, George E. Cragg, Alexander L. Efros et Todd D. Krauss, "Non-blinking semiconductor nanocrystals", *Nature* **459**, 686 (2009),
- [94] R. Pariser, "Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons", *J. Chem. Phys.* **24**, 250 (1956),
- [95] M. O. Scully et M. S. Zubairy, *Quantum optics*, Cambridge University Press (1997)
- [96] P. Spinicelli, "Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs", Thèse de doctorat, Université Denis Diderot - Paris VII (2009),

- [97] I. Chung, K. T. Shimizu et M. G. Bawendi, "Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy", *Proc. Nat. Ac. Sci.* **100**, 405 (2003),
- [98] S. A. Empedocles and . Neuhauser et M. G. Bawendi, "Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy", *Nature* **399**, 126 (1999),
- [99] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. G. Bawendi, "Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : dark and bright exciton states", *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996),
- [100] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato et D. D. Awschalom, "Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond", *Nat. Phys.* **1**, 94 (2005),
- [101] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [102] S. John et J. Wang, "Quantum electrodynamics near a photonic band gap : photon bound states and dressed atoms", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2418 (1990),
- [103] R. Zengerle, "Light propagation in singly and doubly periodic planar waveguides", *J. Mod. Opt.* **34**, 1589 (1987),
- [104] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter et K. M. Leung, "Photonic band structures : the face-centered-cubic case employing non-spherical atoms", *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991),
- [105] Yoshihiro Akahane, Takashi Asano, Bong-Shik Song et Susumu Noda, "High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal", *Nature* **425**, 944 (2003),
- [106] Zhaoyu Zhang, Tomoyuki Yoshie, Xiaoliang Zhu, Jiajing Xu et Axel Scherer, "Visible two-dimensional photonic crystal slab laser", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 071102 (2006),
- [107] Oskar Painter et Kartik Srinivasan, "Polarization properties of dipolelike defect modes in photonic crystal nanocavities", *Opt. Letters* **27**, 339 (2002),
- [108] Han Y. Ryu, Se H. Kim, Hong G. Park et Yong H. Lee, "Characteristics of single defect laser modes in a two-dimensional square lattice photonic crystal slab", *J. Appl. Phys.* **93**, 831 (2003),
- [109] Cedrik Meier, Kevin Hennessy, Elaine D. Haberer, Rajat Sharma, Yong S. Choi, Kelly McGroddy, Stacia Keller, Steven P. DenBaars, Shuji Nakamura et Evelyn L. Hu, "Visible resonant modes in GaN-based photonic crystal membrane cavities", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 031111 (2006),
- [110] Y. S. Choi, K. Hennessy, R. Sharma, E. Haberer, Y. Gao, S. P. DenBaars, S. Nakamura, E. L. Hu et C. Meier, "GaN blue photonic crystal membrane nanocavities", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243101 (2005),
- [111] K. Hennessy, C. Reese, A. Badolato, C. F. Wang, A. Imamoglu, P. M. Petro, E. Hu, G. Jin, S. Shi et D. W. Prather, "Square-lattice photonic crystal microcavities for coupling to single InAs quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3650 (2003),
- [112] X. Li, P. Boucaud, X. Checoury, M. El Kurdi, S. David, S. Sauvage, N. Yam, F. Fossard, D. Bouchier, J. M. Fédéli, A. Salomon, V. Calvo et E. Hadji, "Quality factor control of Si-based two-dimensional photonic crystals with a Bragg mirror", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 091122 (2006),
- [113] M. El Kurdi, X. Checoury, S. David, T. P. Ngo, N. Zerounian, P. Boucaud, O. Kermarrec, Y. Campidelli et D. Bensahel, "Quality factor of Si-based photonic crystal L3 nanocavities probed with an internal source", *Opt. Express* **16**, 8780 (2008),

- [114] A. R. A. Chalcraft, S. Lam, D. O'Brien, T. F. Krauss, M. Sahin, D. Szymanski, D. Sanvitto, R. Oulton, M. S. Skolnick, A. M. Fox, D. M. Whittaker, H. Y. Liu et M. Hopkinson, "Mode structure of the L3 photonic crystal cavity", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 241117 (2007),
- [115] M. Arita, S. Ishida, S. Kako, S. Iwamoto et Y. Arakawa, "AlN air-bridge photonic crystal nanocavities demonstrating high quality factor", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 051106 (2007),
- [116] P. Lalanne, C. Sauvan et J. P. Hugonin, "Photon confinement in photonic crystal nanocavities", *Laser and Photon. Rev.* **2**, 514 (2008),
- [117] Maria Makarova, Vanessa Sih, Joe Warga, Rui Li, Luca D. Negro et Jelena Vuckovic, "Enhanced light emission in photonic crystal nanocavities with Erbium-doped silicon nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 161107 (2008),
- [118] Ilya Fushman, Dirk Englund et Jelena Vuckovic, "Coupling of PbS quantum dots to photonic crystal cavities at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241102 (2005),
- [119] A. Quattieri, F. Pisanello, M. Grande, T. Stomeo, L. Martiradonna, G. Epifani, A. Fiore, A. Passaseo et M. De Vittorio, "Emission control of colloidal nanocrystals embedded in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photonic crystal H1 nanocavities", *Microelectronic Engineering* **87**, 1435 (2010),
- [120] Ferruccio Pisanello, Antonio Quattieri, Tiziana Stomeo, Luigi Martiradonna, Roberto Cingolani, Alberto Bramati et Massimo De Vittorio, "High-Purcell-factor dipolelike modes at visible wavelengths in H1 photonic crystal cavity", *Opt. Lett.* **35**, 1509 (2010),
- [121] M. Barth, J. Kouba, J. Stingl, B. Löchel et O. Benson, "Modification of visible spontaneous emission with silicon nitride photonic crystal nanocavities", *Optics Express* **15**, 17231 (2007),
- [122] Yoshihiro Akahane, Takashi Asano, Bong-Shik Song et Susumu Noda, "Fine-tuned high-Q photonic-crystal nanocavity", *Opt. Express* **13**, 1202 (2005),
- [123] Susumu Noda, Alongkarn Chutinan et Masahiro Imada, "Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure", *Nature* **407**, 608 (2000),
- [124] Takasumi Tanabe, Akihiko Shinya, Eiichi Kuramochi, Shingo Kondo, Hideaki Taniyama et Masaya Notomi, "Single point defect photonic crystal nanocavity with ultrahigh quality factor achieved by using hexapole mode", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021110 (2007),
- [125] Maria Makarova, Jelena Vuckovic, Hiroyuki Sanda et Yoshio Nishi, "Silicon-based photonic crystal nanocavity light emitters", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 221101 (2006),
- [126] Janik Wolters, Andreas W. Schell, Günter Kewes, Nils Nüsse, Max Schoengen, Henning Döscher, Thomas Hannappel, Bernd Löchel, Michael Barth et Oliver Benson, "Enhancement of the zero phonon line emission from a single nitrogen vacancy center in a nanodiamond via coupling to a photonic crystal cavity", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 141108 (2010),
- [127] Kelley Rivoire, Andrei Faraon et Jelena Vuckovic, "Gallium phosphide photonic crystal nanocavities in the visible", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 063103 (2008),
- [128] Dirk Englund, Andrei Faraon, Ilya Fushman, Nick Stoltz, Pierre Petro et Jelena Vuckovic, "Controlling cavity reflectivity with a single quantum dot", *Nature* **450**, 857 (2007),
- [129] Murray W. McCutcheon, Georg W. Rieger, Iva W. Cheung, J. F. Young, Dan Dalacu, Simon Frédérick, Philip J. Poole, Geof C. Aers et Robin L. Williams, "Resonant scattering and second-harmonic spectroscopy of planar photonic crystal microcavities", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 221110 (2005),

- [130] M. Galli, S. L. Portalupi, M. Belotti, L. C. Andreani, L. O'Faolain et T. F. Krauss, "Light scattering and Fano resonances in high-Q photonic crystal nanocavities", *Appl. Phys. Lett.* **94**, 071101 (2009),
- [131] A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos et S. G. Johnson, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 687 (2010),
- [132] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter et K. M. Leung, "Photonic band structures : the face-centered-cubic case employing non-spherical atoms", *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991),
- [133] K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, R. Biswas et M. Sigalas, "Photonic band gaps in three dimensions : New layer-by-layer periodic structures", *Sol. State Comm.* **89**, 413 (1994),
- [134] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz et Jim Bur, "A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths", *Nature* **394**, 251 (1998),
- [135] J. G. Fleming et Shawn-Yu Lin, "Three-dimensional photonic crystal with a stop band from 1.35 to 1.95  $\mu\text{m}$ ", *Optics Letters* **24**, 49 (1999),
- [136] C. C. Cheng, A. Scherer, V. Arbet-Engels et E. Yablonovitch, "Lithographic band gap tuning in photonic band gap crystals", *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 4110 (1996),
- [137] Susumu Noda, Noritsugu Yamamoto, Hideaki Kobayashi, Makoto Okano et Katsuhiko Tomoda, "Optical properties of three-dimensional photonic crystals based on III-V semiconductors at infrared to near-infrared wavelengths", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 905 (1999),
- [138] Yu. V. Miklyaev, D. C. Meisel, A. Blanco, G. von Freymann, K. Busch, W. Koch, C. Enkrich, M. Deubel et M. Wegener, "Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography : fabrication, optical characterization, and band-structure calculations", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1284 (2003),
- [139] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning et A. J. Turberfield, "Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography", *Nature* **404**, 53 (1999)
- [140] J.-M. Lourtioz, H. Bénisty, V. Berger, J.-M. Gérard, D. Maystre et A. Tchebnokov, "Les cristaux photoniques ou la lumière en cage", Hermès Science Publications (2002),
- [141] S. R. Huisman, R. V. Nair, L. A. Woldering, M. D. Leistikow, A. P. Mosk et W. L. Vos, "Signature of a three-dimensional photonic band gap observed on silicon inverse woodpile photonic crystals", *Phys. Rev. B* **83**, 205313 (2011),
- [142] N. Hauke, A. Tandraechanurat, T. Zabel, T. Reichert, H. Takagi, M. Kaniber, S. Iwamoto, D. Bougeard, J. J. Finley, G. Abstreiter et Y. Arakawa, "A three-dimensional silicon photonic crystal nanocavity with enhanced emission from embedded germanium islands", *New J. Phys.* **14**, 083035 (2012),
- [143] Eloise Van Hooijdonk, Cédric Vandembem, Serge Berthier et Jean Pol Vigneron, "Bi-functional photonic structure in the *Papilio nireus* (Papilionidae) : modeling by scattering matrix optical simulations", *Opt. Express* **20**, 22001 (2012),
- [144] S. Baier, *Z. Krist.* **81**, 183 (1932),
- [145] C. V. Raman et A. Jayaraman, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **38**, 101 (1953),
- [146] J. V. Sanders, "Colour of precious opal", *Nature* **204**, 1151 - 1153 (1964),
- [147] W. Stöber, A. Fink et E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *J. Coll. Interf. Sci.* **26**, 62-69 (1968),

- [148] A. P. Philipse, "Solid opaline packings of colloidal silica spheres", *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 1371-1373 (1989),
- [149] H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, R. Mayoral, M. Ocana, V. Fornes et A. Mifsud, "Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO<sub>2</sub> spheres", *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1148 (1997),
- [150] V. N. Bogomolov, S. V. Gaponenko, I. N. Germanenko, A. M. Kapitonov, E. P. Petrov, N. V. Gaponenko, A. V. Prokofiev, A. N. Ponyavina, N. I. Silvanovich et S. M. Samoilovich, "Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals", *Phys. Rev. E* **55**, 7619 (1997),
- [151] Anne Hiltner et Irvin M. Krieger, "Diffraction of Light by Ordered Suspensions", *J. Phys. Chem.* **73**, 2386 (1969),
- [152] J. Martorell et N. M. Lawandy, "Observation of Inhibited Spontaneous Emission in a Periodic Dielectric Structure", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1877 (1990),
- [153] Willem L. Vos, Rudolf Sprik, Alfons van Blaaderen, Arnout Imhof, Ad Lagendijk et Gerard H. Wegdam, "Strong effects of photonic band structures on the diffraction of colloidal crystals", *Phys. Rev. B* **53**, 16231 (1996),
- [154] R. C. Salvarezza, L. Vazquez, H. Miguez, R. Mayoral, C. Lopez et F. Meseguer, "Edward-Wilkinson Behavior of Crystal Surfaces Grown By Sedimentation of SiO<sub>2</sub> Nanospheres", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4572 (1996),
- [155] C. Lopez, "Materials aspects of photonic crystals", *Adv. Mater.* **15**, 1679 (2003),
- [156] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann et C. Mendive, "Opals : status and prospects", *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6212-6233 (2009),
- [157] J. F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Perez, A. Blanco et C. Lopez, "Self-assembled photonic structures", *Adv. Mater.* **23**, 30 (2011),
- [158] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang et V. L. Colvin, "Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness", *Chem. Mater.* **11**, 2132-2140 (1999),
- [159] Yurii A. Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C. Sturm et David J. Norris, "On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals", *Nature* **414**, 289 (2001),
- [160] J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman et V. L. Colvin, "Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 300 (1996),
- [161] A. Hartsuiker et. W. L. Vos, "Structural properties of opals grown with vertical controlled drying", *Langmuir* **24**, 4670 (2008),
- [162] D. J. Norris, E. G. Arlinghouse, L. Meng, R. Heini et L. E. Scriven, "Opaline Photonic Crystals : How Does Self-Assembly Work ?", *Adv. Mater.* **16**, 1393 (2004),
- [163] David Gasperino, Linli Meng, David J. Norris et Jeffrey J. Derby, "The role of fluid flow and convective steering during the assembly of colloidal crystals", *J. Crystal Growth* **310**, 131-139 (2008),
- [164] Jan Hilhorst, Vera V. Abramova, Alexander Sinitskii, Nina A. Sapozetova, Kirill S. Napolskii, Andrey A. Eliseev, Dmytro V. Byelov, Natali A. Grigoryeva, Alexandra V. Vasilieva, Wim G. Bouwman, Kristina Kvashnina, Anatoly Snigirev, Sergey V. Grigoriev et Andrei V. Petukhov, "Double Stacking Faults in Convectively Assembled Crystals of Colloidal Spheres", *Langmuir* **25**, 10408 (2009)

- [165] Jan Hilhorst, Matti M. van Schooneveld, Jian Wang, Emiel de Smit, Tolek Tyliczszak, Jorg Raabe, Adam P. Hitchcock, Martin Obst, Frank M. F. de Groot et Andrei V. Petukhov, "Three-Dimensional Structure and Defects in Colloidal Photonic Crystals Revealed by Tomographic Scanning Transmission X-ray Microscopy", *Langmuir* **28**, 3614 (2012),
- [166] A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, R. Fujikawa, H. Uchida et M. Inoue, "Polarized light coupling to thin silica-air opal films grown by vertical deposition", *Phys. Rev. B* **76**, 014305 (2007),
- [167] M. Romanelli, C. Vion, C. Barthou, P. Bénalloul, J.-M. Frigerio, A. Maître, P. T. Nga, P. T. Cuong, A. Gruzintsev et A. Redkin, "Angle-resolved reflectivity and self-activated luminescence of 3D photonic crystals", *J. Kor. Phys. Soc.* **52**, 1 (2008),
- [168] Bart van Duffel, Robin H. A. Ras, Frans C. De Schryver et Robert A. Schoonheydt, "Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal", *J. Mater. Chem.* **11**, 3333 (2001),
- [169] Marta Szekeres, Olexiy Kamalin, Robert A. Schoonheydt, Kurt Wostyn, Koen Clays, Andre Persoons et Imre Dekanyb, "Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method", *J. Mater. Chem.* **12**, 3268-3274 (2002),
- [170] Stéphane Reculosa et Serge Ravaine, "Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir-Blodgett Technique", *Chem. Mater.* **15**, 598-605 (2003),
- [171] Maria Bardosova, Martyn E. Pemble, Ian M. Povey et Richard H. Tredgold, "The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres", *Adv. Mater.* **22**, 3104-3124 (2010),
- [172] S. Reculosa, R. Perrier-Cornet, B. Agricole, V. Héroguez, T. Buffeteau et S. Ravaine, "Langmuir-Blodgett films of micron-sized organic and inorganic colloids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 6385 (2007),
- [173] Pascal Massé, Stéphane Reculosa et Serge Ravaine, "Elaboration of photonic crystal heterostructures by the Langmuir-Blodgett method", *Coll. Surf. A* **284-285**, 229-233 (2006),
- [174] Pascal Massé, Grégory Pouclet et Serge Ravaine, "Periodic Distribution of Planar Defects in Colloidal Photonic Crystals", *Adv. Mater.* **20**, 584-587 (2008),
- [175] S. G. Romanov, M. Bardosova, M. Pemble et C. M. Sotomayor Torres, "(2+1)-dimensional photonic crystals from Langmuir-Blodgett colloidal multilayers", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 043105 (2006),
- [176] S. G. Romanov, M. Bardosova, D. E. Whitehead, I. M. Povey, M. Pemble et C. M. Sotomayor Torres, "Erasing diffraction orders : Opal versus Langmuir-Blodgett colloidal crystals", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133101 (2007),
- [177] C. E. Finlayson, A. I. Haines, D. R. E. Snoswell, A. Kontogeorgos, S. Vignolini, J. J. Baumberg, P. Spahn et G. P. Hellmann, "Interplay of index contrast with periodicity in polymer photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.* **99**, 261913 (2011),
- [178] K. M. Ho, C. T. Chan et C. M. Soukoulis, "Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152 (1990)
- [179] A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, H. Uchida, M. Inoue and M. F. Limonov, "Interaction of polarized light with three-dimensional opal-based photonic crystals", *Phys. Rev. B* **73**, 033103 (2006),
- [180] H. M. van Driel and W. L. Vos, "Multiple Bragg wave coupling in photonic band-gap crystals", *Phys. Rev. B* **62**, 9872 (2000),

- [181] S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martinez et C. Jouanin, "Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals", *Phys. Rev. E* **63**, 056603 (2001),
- [182] J. F. Galisteo-Lopez, F. López-Tejiera, S. Rubio, C. López et J. Sánchez-Dehesa, "Experimental evidence of polarization dependence in the optical response of opal-based photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4068 (2003),
- [183] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Gallas, G. Vuye et J. Rivory, "Infrared ellipsometric study of SiO<sub>2</sub> films : relationship between LO mode frequency and porosity", *Thin Solid Films* **377**, 57 (2000),
- [184] A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, V. A. Kosobukin, M. F. Limonov et A. P. Skvortsov, "Spectroscopy of the photonic stop band in synthetic opals", *Phys. Sol. State* **46**, 1331-1339 (2004),
- [185] A. Tikhonov, J. Bohn et S. A. Asher, "Photonic crystal multiple diffraction observed by angular-resolved reflection measurements", *Phys. Rev. B* **80**, 235125 (2009),
- [186] A. G. Bazhenova, A. V. Sel'kin, A. Yu. Men'shikova et N. N. Shevchenko, "Polarization-dependent suppression of Bragg reflections in light reflection from photonic crystals", *Phys. Sol. State* **49**, 2109 (2007),
- [187] E. P. Petrov, V. N. Bogomolov, I. I. Kalosha et S. V. Gaponenko, "Spontaneous emission of organic molecules embedded in a photonic crystal", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 77 (1998),
- [188] S. G. Romanov, T. Maka, C. M. Sotomayor Torres, M. Müller et R. Zentel, "Suppression of spontaneous emission in incomplete opaline photonic crystals", *J. Appl. Phys.* **91**, 9426 (2002),
- [189] Takashi Yamasaki et Tetsuo Tsutsui, "Spontaneous emission from fluorescent molecules embedded in photonic crystals consisting of polystyrene microspheres", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1957 (1998),
- [190] L. Bechger, P. Lodahl et W. L. Vos, "Directional fluorescence spectra of laser dye in opal and inverse opal photonic crystals", *J. Phys. Chem. B* **109**, 9980 (2005),
- [191] R. V. Nair, R. Vijaya, K. Kuroda et K. Sakoda, "Emission studies on photonic crystals fabricated using dyed polystyrene colloids", *J. Appl. Phys.* **102**, 123106 (2007),
- [192] H. P. Schriemer, H. M. van Driel, A. F. Koenderink et W. L. Vos, "Modified spontaneous emission spectra of laser dye in inverse opal photonic crystal", *Phys. Rev. A* **63**, 011801 (2000),
- [193] Y. Lin, J. Zhang, E. H. Sargent et E. Kumacheva, "Photonic pseudo-gap-based modification of photoluminescence from CdS nanocrystal satellites around polymer microspheres in a photonic crystal", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3134 (2002),
- [194] M. Barth, A. Gruber et F. Cichos, "Spectral and angular redistribution of photoluminescence near a photonic stop band", *Phys. Rev. B* **72**, 085129 (2005),
- [195] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov et C. M. Sotomayor Torres, "Dye-containing polymer beads as photonic crystals", *Chem. Mater.* **12**, 2508 (2000),
- [196] I. S. Nikolaev, P. Lodahl et W. L. Vos, "Fluorescence lifetime of emitters with broad homogeneous linewidths modified in opal photonic crystals", *J. Phys. Chem. C* **112**, 7250 (2008),
- [197] S. G. Romanov, A. V. Fokin, V. I. Alperovich, N. P. Johnson et R. M. de la Rue, "The effect of the photonic stop-band upon the photoluminescence of CdS in opal", *Phys. Stat. Sol. A* **164**, 169 (1997),

- [198] A. Blanco, C. Lopez, R. Mayoral, H. Miguez, F. Meseguer et A. Mifsud, "CdS photoluminescence inhibition by a photonic structure", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1781 (1998),
- [199] Yu. A. Vlasov, M. Deutsch et D. J. Norris, "Single-domain spectroscopy of self-assembled photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1627 (2000),
- [200] P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh et W. L. Vos, "Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals", *Nature* **430**, 654 (2004),
- [201] H. Ning, A. Mihi, J. B. Geddes III, M. Miyake et P. V. Braun, "Radiative lifetime modification of  $\text{LaF}_3$ :Nd nanoparticles embedded in 3D silicon photonic crystals", *Adv. Mater.* **24**, OP153 (2012),
- [202] Y. Zhu, W. Xu, H. Zhang, W. Wang, L. Tong, S. Xu, Z. Sun et H. Song, "Highly modified spontaneous emissions in  $\text{YVO}_4$ :Eu<sup>3+</sup> inverse opal and refractive index sensing application", *Appl. Phys. Lett.* **100**, 081104 (2012),
- [203] W. Wang, H. Song, X. Bai, Q. Liu et Y. Zhu, "Modified spontaneous emissions of europium complex in weak PMMA opals", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18023 (2011),
- [204] G. Subramania, Y.-J. Lee, A. J. Fischer, T. S. Luk, C. J. Brinker et D. Dunphy, "Emission modification of CdSe quantum dots by titanium dioxide visible logpile photonic crystal", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 151101 (2009),
- [205] S. V. Gaponenko, V. N. Bogomolov, E. P. Petrov, A. M. Kapitonov, A. A. Eychmueller, A. L. Rogach, I. I. Kalosha, F. Gindele et U. Woggon, "Spontaneous emission of organic molecules and semiconductor nanocrystals in a photonic crystal", *J. Lumin.* **87-89**, 152 (2000),
- [206] I. S. Nikolaev, P. Lodahl et W. L. Vos, "Quantitative analysis of directional spontaneous emission spectra from light sources in photonic crystals", *Phys. Rev. A* **71**, 053813 (2005),
- [207] K. Busch et S. John, "Photonic band gap formation in certain self-organizing systems", *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998),
- [208] Z.-Y. Li et Z.-Q. Zhang, "Weak photonic band gap effect on the fluorescence lifetime in three-dimensional colloidal photonic crystals", *Phys. Rev. B* **63**, 125106 (2001),
- [209] M. Megens, H. P. Schriemer, A. Lagendijk et W. L. Vos, "Comment on "Spontaneous emission of organic molecules embedded in a photonic crystal"", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5401 (1999),
- [210] B. Y. Tong, P. K. John, Y. Zhu, Y. S. Liu, S. K. Wong et W. R. Ware, "Fluorescence-lifetime measurements in monodisperse suspensions of polystyrene particles", *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 356 (1993),
- [211] I. S. Nikolaev, P. Lodahl, A. F. van Driel, A. F. Koenderink et W. L. Vos, "Strongly nonexponential time-resolved fluorescence of quantum-dot ensembles in three-dimensional photonic crystals", *Phys. Rev. B* **75**, 115302 (2007),
- [212] A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer, P. Lodahl, D. Vanmaekelbergh et W. L. Vos, "Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots : interpretation of exponential decay models", *Phys. Rev. B* **75**, 035329 (2007),
- [213] R. A. L. Vallée, K. Baert, B. Kolaric, M. Van der Auweraer et K. Clays, "Nonexponential decay of spontaneous emission from an ensemble of molecules in photonic crystals", *Phys. Rev. B* **76**, 045113 (2007),
- [214] S. G. Johnson et J. D. Joannopoulos, "Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis", *Optics Express* **8**, 173-190 (2001).



- [215] A. V. Moroz, M. F. Limonov, M. V. Rybin et K. B. Samusev, "Multiple Bragg diffraction in low-contrast photonic crystals based on synthetic opals", *Phys. Sol. State* **53**, 1105 (2011),
- [216] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [217] L. A. Stewart, Y. Zhai, J. M. Dawes, M. J. Steel, J. R. Rabeau et M. J. Withford, "Single photon emission from diamond nanocrystals in an opal photonic crystal", *Opt. Express* **17**, 18044 (2009)
- [218] F. A. Inam, T. Gaebel, C. Bradac, L. Stewart, M. J. Withford, J. M. Dawes, J. R. Rabeau et M. J. Steel, "Modification of spontaneous emission from nanodiamond colour centres on a structured surface", *New J. Phys.* **13**, 073012 (2011),
- [219] Q. Yan, L. Wang et X. S. Zhao, "Artificial defect engineering in three-dimensional colloidal photonic crystals", *Adv. Funct. Mat.* **17**, 3695 (2007).
- [220] B. T. Holland, C. F. Blanford et A. Stein, "Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids", *Science* **281**, 538 (1998),
- [221] Judith E. G. J. Wijnhoven et Willem L. Vos, "Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania", *Science* **281**, 802 (1998),
- [222] Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grabtchak, Marta Ibisate, Sajeev John, Stephen W. Leonard, Cefe Lopez, Francisco Meseguer, Hernan Miguez, Jessica P. Mondia, Geoffrey A. Ozin, Ovidiu Toader et Henry M. van Driel, "Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres", *Nature* **405**, 437 (2000).
- [223] H. S. Sözüer, J. W. Haus et R. Inguva, "Photonic bands : convergence problems with the plane-wave methods", *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992),
- [224] V. G. Fedotov, A. V. Sel'kin, T. A. Ukleev, A. Yu. Men'shikova et N. N. Shevchenko, "Resonant multiple diffraction of light in 3D opal-like photonic crystals", *Phys. Stat. Solidi B* **248**, 2175 (2011)
- [225] I. A. Karpov, E. N. Samarov, V. M. Masalov, S. I. Bozhko et G. A. Emelchenko, "The intrinsic structure of spherical particles of opal", *Phys. Sol. State* **47**, 347 (2005),
- [226] Y. Li, T. Kunitake, S. Fujikawa et K. Ozasa, "Photoluminescence modification in 3D-ordered films of fluorescent microspheres", *Langmuir* **23**, 9109 (2007),
- [227] A. F. Koenderink, L. Bechger, H. P. Schriemer, A. Lagendijk et W. L. Vos, "Broadband fivefold reduction of vacuum fluctuations probed by dyes in photonic crystals", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 143903 (2002),
- [228] M. Megens, J. E. G. J. Wijnhoven, A. Lagendijk et W. L. Vos, "Fluorescence lifetimes and linewidths of dye in photonic crystals", *Phys. Rev. A* **59**, 4727 (1999),
- [229] F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, I. Rodriguez, F. Meseguer et C. Lopez, "Photonic band engineering in opals by growth of Si/Ge multilayer shells", *Adv. Mater.* **15**, 788 (2003),
- [230] N. Griffete, H. Frederich, A. Maître, S. Ravaine, M. M. Chehimi et C. Mangeney, "Inverse Opals of Molecularly Imprinted Hydrogels for the Detection of Bisphenol A and pH Sensing", *Langmuir* **28**, 1005 (2012)
- [231] Nébéwia Griffete, Hugo Frederich, Agnès Maître, Mohamed M. Chehimi, Serge Ravaine et Claire Mangeney, "Photonic crystal pH sensor containing a planar defect for fast and enhanced response", *J. Mater. Chem.* **21**, 13052 (2011)

- [232] S. R. Huisman, R. V. Nair, A. Hartsuiker, L. A. Woldering, A. P. Mosk et W. L. Vos, "Observation of Sub-Bragg Diffraction of Waves in Crystals", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 083901 (2012),
- [233] R. R. Chance, A. Prock et R. Silbey, *Advances in Chemical Physics* **37**, 1 (1978),
- [234] D. H. Waldeck, A. P. Alivisatos et C. B. Harris, "Nonradiative damping of molecular electronic excited states by metal surfaces", *Surface Science* **158**, 103 (1985),
- [235] W. H. Weber et C. F. Eagen, "Energy transfer from an excited dye molecule to the surface plasmons of an adjacent metal", *Opt. Letters* **4**, 236 (1979),
- [236] J. Bellessa, C. Bonnard, J. C. Plenet et J. Mugnier, "Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 036404 (2004),
- [237] T. K. Hakala, J. J. Toppari, A. Kuzyk, M. Pettersson, H. Tikkani, H. Kunttu et P. Torma, "Vacuum Rabi splitting and strong-coupling dynamics for surface-plasmon polaritons and rhodamine 6G molecules", *Phys. Rev. Lett.* **103**, 053602 (2009),
- [238] D. E. Gomez, K. C. Vernon, P. Mulvaney et T. J. Davis, "Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals", *Nano Lett.* **10**, 274 (2010),
- [239] Y. Ito, K. Matsuda et Y. Kanemitsu, "Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces", *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007),
- [240] X.-W. Wu, M. Gong, C.-H. Dong, J.-M. Cui, Y. Yang, F.-W. Sun, G.-C. Guo et Z.-F. Han, "Antibunching and luminescence blinking suppression from plasmon-interacted single CdSe/ZnS quantum dots", *Opt. Express* **18**, 6340 (2010),
- [241] W. Lukosz et R. E. Kunz, "Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power", *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 1607 (1977),
- [242] W. Lukosz, "Theory of optical-environment-dependent spontaneous-emission rates for emitters in thin layers", *Phys. Rev. B* **22**, 3030 (1980),
- [243] X. Wu, Y. Sun et M. Pelton, "Recombination rates for single colloidal quantum dots near a smooth metal film", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5867 (2009),
- [244] M. D. Leistikow, J. Johansen, A. J. Kettelarij, P. Lodahl et W. L. Vos, "Size-dependent oscillator strength and quantum efficiency of CdSe quantum dots controlled via the local density of states", *Phys. Rev. B* **79**, 045301 (2009),
- [245] R. T. Holm, S. W. McKnight, E. D. Palik et W. Lukosz, "Interference effects in luminescence studies of thin films", *Appl. Opt.* **21**, 2512 (1982).
- [246] S. Mahajan, J. J. Baumberg, A. E. Russell et P. N. Bartlett, "Reproducible SERRS from structured gold surfaces", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 6016 (2007),
- [247] J. R. Lacowicz et al., "Radiative decay engineering" *Analytical Biochemistry* **298**, 1 (2001) ; **301**, 261 (2002) ; **324**, 153 (2004) ; **324**, 170 (2004) ; **337**, 171 (2005),
- [248] J. J. Giner-Casares et L. M. Liz-Marzan, "Plasmonic nanoparticles in 2D for biological applications : toward active multipurpose platforms", *Nano Today* **9**, 365 (2014),
- [249] N. I. Cade, G. O. Fruhwirth, T. Ng et D. Richards, "Plasmon-assisted super-resolution axial distance sensitivity in fluorescence cell imaging", *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3402 (2014),
- [250] J. E. Donehue, E. Wertz, C. N. Talicska et J. S. Biteen, "plasmon-enhanced brightness and photostability from single fluorescent proteins coupled to gold nanorods", *J. Phys. Chem. C* **118**, 15027 (2014),

- [251] J. Vuckovic, M. Loncar et A. Scherer, "Surface plasmon enhanced light-emitting diode", IEEE J. Quantum Elec. **36**, 1131 (2000),
- [252] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao et M. A. Green, "Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons", Appl. Phys. Lett. **88**, 161102 (2006),
- [253] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai et A. Scherer, "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells", Nature Mat. **3**, 601 (2004),
- [254] C. Liu, V. Kamaev et Z. V. Vardeny, "Efficiency enhancement of an organic light-emitting diode with a cathode forming two-dimensional periodic hole array", Appl. Phys. Lett. **86**, 143501 (2005),
- [255] S. Wedge, J. A. E. Wasey, W. L. Barnes et I. Sage, "Coupled surface plasmon-polariton mediated photoluminescence from a top-emitting organic light-emitting structure", Appl. Phys. Lett. **85**, 182 (2004),
- [256] K. R. Catchpole et A. Polman, "Plasmonic solar cells", Opt. Express **16**, 21793 (2008),
- [257] H. A. Atwater et A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices", Nature Materials **9**, 205 (2010),
- [258] S. C. Kitson, W. L. Barnes et J. R. Sambles, "Full photonic band gap for surface modes in the visible", Phys. Rev. Lett. **77**, 2670-2673 (1996),
- [259] F. Garcia Santamaria, V. Salgueirino-Maceira, C. Lopez et L. M. Liz Marzan, "Synthetic opals based on silica-coated gold nanoparticles", Langmuir **18**, 4519 (2002),
- [260] Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li et Y. Xia, "Synthesis and self-assembly of Au@SiO<sub>2</sub> core-shell colloids", Nano Lett. **2**, 785 (2002),
- [261] A. Moroz, "Three-dimensional complete photonic-band-gap structures in the visible", Phys. Rev. Lett. **83**, 5274 (1999),
- [262] A. Moroz, "Metallo-dielectric diamond and zinc-blende photonic crystals", Phys. Rev. B **66**, 115109 (2002),
- [263] A. V. Akimov, A. A. Meluchev, D. A. Kurdyukov, A. V. Scherbakov, A. Holst et V. G. Golubev, "Plasmonic effects and visible light diffraction in three-dimensional opal-metal photonic crystals", Appl. Phys. Lett. **90**, 171108 (2007),
- [264] P. T. Miclea, A. S. Sussha, Z. Liang, F. Caruso, C. M. Sotomayor Torres et S. G. Romanov, "Reflectivity behavior of opals of gold nanoparticle coated spheres", Appl. Phys. Lett. **84**, 3960 (2004),
- [265] S. G. Romanov, A. S. Sussha, C. M. Sotomayor Torres, Z. Liang et F. Caruso, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticle infiltrated dielectric opals", J. Appl. Phys. **97**, 086103 (2005),
- [266] F. Le, D. W. Brandl, Y. A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu, N. J. Halas, J. Aizpurua et P. Nordlander, "Metallic nanoparticle arrays : a common substrate for both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption", ACS Nano **2**, 707 (2008),
- [267] N. N. Lal, B. F. Soares, J. K. Sinha, F. Huang, S. Mahajan, P. N. Bartlett, N. C. Greenham et J. J. Baumberg, "Enhancing solar cells with localized plasmons in nanovoids", Opt. Express **19**, 11256 (2011),

- [268] T. V. Teperik, F. J. Garcia de Abajo, A. G. Borisov, M. Abdelsalam, P. N. Bartlett, Y. Sugarawa et J. J. Baumberg, "Omnidirectional absorption in nanostructured metal surfaces", *Nature Photonics* **2**, 299 (2008),
- [269] R. M. Cole, J. J. Baumberg, F. J. Garcia de Abajo, S. Mahajan, M. Abdelsalam et P. N. Bartlett, "Understanding plasmons in nanoscale voids", *Nano Lett.* **7**, 2094-2100 (2007),
- [270] T. A. Kelf, Y. Sugarawa, R. M. Cole, J. J. Baumberg, M. E. Abdelsalam, S. Cintra, S. Mahajan, A. E. Russell et P. N. Bartlett, "Localized and delocalized plasmons in metallic nanovoids", *Phys. Rev. B* **74**, 245415 (2006),
- [271] J. C. Hulteen et R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography : a materials general fabrication process for periodic particle array surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1553 (1995),
- [272] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio et P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays", *Nature* **391**, 667 (1998),
- [273] L. Landstrom, D. Brodoceanu, K. Pilmayer et D. Bauerle, "Extraordinary optical transmission through metal-coated colloidal monolayers", *Appl. Phys. A* **84**, 373 (2006),
- [274] P. Zhan, Z. Wang, H. Dong, J. Sun, J. Wu, H.-T. Wang, S. Zhu, N. Ming et J. Zi, "The anomalous infrared transmission of gold films on two-dimensional colloidal crystals", *Adv. Mater.* **18**, 1612 (2006),
- [275] S. G. Romanov, A. V. Korovin, A. Regensburger et U. Peschel, "Hybrid colloidal plasmonic-photonic crystals", *Adv. Mater.* **23**, 2515 (2011),
- [276] W. Mu, D.-K. Hwang, R. P. H. Chang, M. Sukharev, D. B. Tice et J. B. Ketterson, "Surface-enhanced Raman scattering from silver-coated opals", *J. Chem. Phys.* **134**, 124312 (2011),
- [277] J. Stropp, G. Trachta, G. Brehm et S. Schneider, "A new version of AgFON substrates for high-throughput analytical SERS applications", *J. Raman Spectrosc.* **34**, 26-32 (2003),
- [278] K. Liu, C. Sun, N. C. Linn, B. Jiang et P. Jiang, "Wafer-scale surface-enhanced Raman scattering substrates with highly reproducible enhancement", *J. Phys. Chem. C* **113**, 14804 (2009),
- [279] S. C. Kitson, W. L. Barnes, J. R. Sambles et N. P. K. Cotter, "Excitation of molecular fluorescence via surface plasmon polaritons", *J. Mod. Opt.* **43**, 573 (1996),
- [280] A. Adams, J. Moreland et P. K. Hansma, "Angular resonances in the light emission from atoms near a grating", *Surf. Sci.* **111**, 351 (1981),
- [281] A. Adams, J. Moreland, P. K. Hansma et Z. Schlesinger, "Light emission from surface-plasmon and waveguide modes excited by N atoms near a silver grating", *Phys. Rev. B* **25**, 3457 (1982),
- [282] A. Koch, W. Beinstingl, K. Berthold et E. Gornik, "Surface plasmon polariton enhanced light emission from Schottky diodes", *Appl. Phys. Mett.* **52**, 1164 (1988),
- [283] K. G. Sullivan, O. King, C. Sigg et D. G. Hall, "Directional, enhanced fluorescence from molecules near a periodic surface", *Appl. Opt.* **33**, 2447 (1994),
- [284] S. C. Kitson, W. L. Barnes et J. R. Sambles, "Surface-plasmon energy gaps and photoluminescence", *Phys. Rev. B* **52**, 11441 (1995),
- [285] S. C. Kitson, W. L. Barnes et J. R. Sambles, "Photoluminescence from dye molecules on silver gratings", *Opt. Commun.* **122**, 147 (1996),
- [286] E. Takeda, T. Nakamura, M. Fujii, S. Miura et S. Hayashi, "Surface plasmon polariton mediated photoluminescence from excitons in silicon nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101907 (2006),

- [287] H. L. Tam, K. F. Li, K. W. Cheah, J. B. Xia, R. Huber, W. H. Wong et Y. B. Pun, "Surface plasmon coupling in hexagonal textured metallic microcavity", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 131123 (2006),
- [288] J. Zhang, Y.-H. Ye, X. Wang, P. Rochon et M. Xiao, "Coupling between semiconductor quantum dots and two-dimensional surface plasmons", *Phys. Rev. B* **72**, 201306(R) (2005),
- [289] E. Takeda, M. Fujii, T. Nakamura, Y. Mochizuki et S. Hayashi, "Enhancement of photoluminescence from excitons in silicon nanocrystals via coupling to surface plasmon polaritons", *J. Appl. Phys.* **102**, 023506 (2007),
- [290] H. K. Fu, C. W. Chen, C. H. Wang, T. T. Chen et Y. F. Chen, "Creating optical anisotropy of CdSe/ZnS quantum dots by coupling to surface plasmon polariton resonance of a metal grating", *Opt. Express* **16**, 6361 (2008),
- [291] E. Hwang, I. I. Smolyaninov et C C. Davis, "Surface plasmon polariton enhanced fluorescence from quantum dots on nanostructured metal surfaces", *Nano Lett.* **10**, 813 (2010),
- [292] K. Matsuda, Y. Ito et Y. Kanemitsu, "Photoluminescence enhancement and quenching of single CdSe/ZnS nanocrystals on metal surfaces dominated by plasmon resonant energy transfer", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211911 (2008),
- [293] I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret et J.-P. Hermier, "Plasmon assisted single photon emission of CdSe/CdS nanocrystals deposited on random gold film", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 053109 (2010),
- [294] J. B. Khurgin, G. Sun et R. A. Sorel, "Enhancement of luminescence efficiency using surface plasmon polaritons : figures of merit", *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1968 (2007),
- [295] J. Yoon, S. H. Song et J.-H. Kim, "Extraction efficiency of highly confined surface plasmon-polaritons to far-field radiation : an upper limit", *Opt. Express* **16**, 1269 (2008),
- [296] J. Moreland, A. Adams et P. K. Hansma, "Efficiency of light emission from surface plasmons", *Phys. Rev. B* **25**, 2297 (1982),
- [297] P. T. Worthing et William L. Barnes, "Efficient coupling of surface plasmon polaritons to radiation using a bi-grating", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3035 (2001),
- [298] P. T. Worthing et William L. Barnes, "Coupling efficiency of surface plasmon polaritons to radiation using a corrugated surface ; angular dependence", *J. Mod. Opt.* **49**, 1453 (2002),
- [299] C. L. Haynes et R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography : a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics", *J. Phys. Chem. B* **105**, 5599 (2001),
- [300] Christopher P. Burrows et William L. Barnes, "Large spectral extinction due to overlap of dipolar and quadrupolar plasmonic modes of metallic nanoparticles in arrays", *Optics Express* **18**, 3187 (2010),
- [301] Christy L. Haynes, Adam D. McFarland, LinLin Zhao, Richard P. Van Duyne, George C. Schatz, Linda Gunnarsson, Juris Prikulis, Bengt Kasemo et Mikael Kall, "Nanoparticle Optics : The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays", *J. Phys. Chem. B* **107**, 7337 (2003),
- [302] V. Giannini, G. Vecchi et J. Gomez Rivas, "Lighting Up Multipolar Surface Plasmon Polaritons by Collective Resonances in Arrays of Nanoantennas", *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266801 (2010),
- [303] L. Douillard et F. Charra, "High-resolution mapping of plasmonic modes : photoemission and scanning tunnelling luminescence microscopies", *J. Phys. D* **44**, 464002 (2011),

- [304] M. Merschdorf, C. Kennerknecht et W. Pfeiffer, "Collective and single-particle dynamics in time-resolved two-photon photoemission", *Phys. Rev. B* **70**, 193401 (2004),
- [305] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schonhense, H. Rochholz et M. Kreiter, "Photoemission Electron Microscopy as a Tool for the Investigation of Optical Near Fields", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 047601 (2005),
- [306] M. Munzinger, C. Wiemann, M. Rohmer, L. Guo, M. Aeschlimann et M. Bauer, "The lateral photoemission distribution from a defined cluster/substrate system as probed by photoemission electron microscopy", *New J. Phys.* **7**, 68 (2005),
- [307] L. I. Chelaru, M. Horn-von Hoegen, D. Thien et F.-J. Meyer zu Heringdorf, "Fringe fields in nonlinear photoemission microscopy", *Phys. Rev. B* **73**, 115416 (2006),
- [308] J. P. S. Fitzgerald, R. C. Word, S. D. Saliba et R. Könenkamp, "Photonic near-field imaging in multiphoton photoemission electron microscopy", *Phys. Rev. B* **87**, 205419 (2013),
- [309] Robert C. Word, Joseph P. S. Fitzgerald et Rolf Könenkamp, "Direct coupling of photonic modes and surface plasmon polaritons observed in 2-photon PEEM", *Opt. Express* **21**, 30507 (2013),
- [310] C. Lemke, T. Leisner, S. Jauernik, A. Klick, J. Fiutowski, J. Kjelstrup-Hansen, H.-G. Rubahn et M. Bauer, "Mapping surface plasmon polariton propagation via counter-propagating light pulses", *Opt. Express* **20**, 12877 (2012),
- [311] C. Lemke, T. Leißner, A. Evlyukhin, J. W. Radke, A. Klick, J. Fiutowski, J. Kjelstrup-Hansen, H.-G. Rubahn, B. N. Chichkov, C. Reinhardt et M. Bauer, "The Interplay between Localized and Propagating Plasmonic Excitations Tracked in Space and Time", *Nano Lett.* **14**, 2431 (2014),
- [312] M. Bauer, C. Wiemann, J. Lange, D. Bayer, M. Rohmer et M. Aeschlimann, "Phase propagation of localized surface plasmons probed by time-resolved photoemission electron microscopy", *Appl. Phys. A* **88**, 473 (2007),
- [313] A. Kubo, Yun Suk Jung, Hong Koo Kim et H. Petek, "Femtosecond microscopy of localized and propagating surface plasmons in silver gratings", *J. Phys. B* **40**, S259 (2007),
- [314] Hyun Seok Lee, C. Awada, S. Boutami, F. Charra, L. Douillard et R. Espiau de Lamaestre, "Loss mechanisms of surface plasmon polaritons propagating on a smooth polycrystalline Cu surface", *Opt. Express* **20**, 8974 (2012),
- [315] S. J. Peppernick, A. G. Joly, K. M. Beck, W. P. Hess, J. Wang, Yi-Chung Wang, W. David Wei, "Photoemission electron microscopy of a plasmonic silver nanoparticle trimer", *Appl Phys A* **112**, 35 (2013)
- [316] M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, F. Javier Garcia de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler et F. Steeb, "Adaptive subwavelength control of nano-optical fields", *Nature* **446**, 301 (2007),
- [317] C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jaekel, G. Laurent, L. Douillard et F. Charra, "Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars", *Nano Lett.* **11**, 402 (2011),
- [318] L. Zhang, A. Kubo, L. Wang, H. Petek et T. Seideman, "Imaging of surface plasmon polariton fields excited at a nanometer-scale slit", *Phys. Rev. B* **84**, 245442 (2011),
- [319] C. Wiemann, D. Bayer, M. Rohmer, M. Aeschlimann et M. Bauer, "Local 2PPE-yield enhancement in a defined periodic silver nanodisk array", *Surface Science* **601**, 4714 (2007),

- [320] L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini, P. M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Lamy de la Chapelle et P. Royer, "Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy", *J. Appl. Phys.* **101**, 083518 (2007),
- [321] L. Douillard, F. Charra et Z. Korczak, "Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy", *Nano. Lett.* **8**, 935 (2008),
- [322] R. C. Word, T. Dornan et R. Könenkamp, "Photoemission from localized surface plasmons in fractal metal nanostructures", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 251110 (2010),
- [323] F.-J. Meyer zu Heringdorf, L.I. Chelaru, S. Möllenbeck, D. Thien et M. Horn-von Hoegen, "Femtosecond photoemission microscopy", *Surf. Sci.* **601**, 4700 (2007),
- [324] L. I. Chelaru et F.-J. Meyer zu Heringdorf, "In situ monitoring of surface plasmons in single-crystalline Ag-nanowires", *Surf. Sci.* **601**, 4541 (2007),
- [325] C. Awada, G. Barbillon, F. Charra, L. Douillard et J.-J. Greffet, "Experimental study of hot spots in gold/glass nanocomposite films by photoemission electron microscopy", *Phys. Rev. B* **85**, 045438 (2012),
- [326] F. Schertz, M. Schmelzeisen, R. Mohammadi, M. Kreiter, H.-J. Elmers et G. Schönhense, "Near Field of Strongly Coupled Plasmons : Uncovering Dark Modes", *Nano Lett.* **12**, 1885 (2012),
- [327] S. J. Peppernick, A. G. Joly, K. M. Beck et Wayne P. Hess, "Plasmon-induced optical field enhancement studied by correlated scanning and photoemission electron microscopy", *J. Chem. Phys.* **138**, 154701 (2013),
- [328] S. J. Peppernick, A. G. Joly, K. M. Beck et W. P. Hess, "Plasmonic field enhancement of individual nanoparticles by correlated scanning and photoemission electron microscopy", *J. Chem. Phys.* **134**, 034507 (2011).
- [329] L. Novotny et N. van Hulst, "Antennas for light", *Nature Photonics* **5**, 83 (2011),
- [330] U. Ch. Fischer et D. W. Pohl, "Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **62**, 458 (1989),
- [331] Andrea Alu et Nader Engheta, "Input Impedance, Nanocircuit Loading, and Radiation Tuning of Optical Nanoantennas", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 043901 (2008),
- [332] Jer-Shing Huang, Thorsten Feichtner, Paolo Biagioni et Bert Hecht, "Impedance Matching and Emission Properties of Nanoantennas in an Optical Nanocircuit", *Nano Lett.* **9**, 1897-1902 (2009),
- [333] J.-J. Greffet, M. Laroche et F. Marquier, "Impedance of a Nanoantenna and a Single Quantum Emitter", *Phys. Rev. Lett.* **105**, 117701 (2010),
- [334] P. Bharadwaj, B. Deutsch et L. Novotny, "Optical antennas", *Adv. Opt. Phot.* **1**, 438 (2009),
- [335] H. Aouani, S. Itzhakov, D. Gachet, E. Devaux, T. W. Ebbesen, H. Rigneault, D. Oron et J. Wenger, "Colloidal quantum dots as probes of excitation field enhancement in photonic antennas", *ACS Nano* **4**, 4571 (2010),
- [336] Friedler et al., *Opt. Expr.* **17**, 2095 (2009),
- [337] Julien Claudon, Joel Bleuse, Nitin Singh Malik, Maela Bazin, Perrine Jaffrennou, Niels Gregersen, Christophe Sauvan, Philippe Lalanne et Jean-Michel Gérard, "A highly efficient single-photon source based on a quantum dot in a photonic nanowire", *Nature Phot.* **4**, 174 (2010),

- [338] G. Lecamp, P. Lalanne et J. P. Hugonin, "Very Large Spontaneous-Emission  $\beta$  Factors in Photonic-Crystal Waveguides", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 023902 (2007),
- [339] Yao et Hughes, "Controlled cavity QED and single-photon emission using a photonic-crystal waveguide cavity system", *Phys. Rev. B* **80**, 165128 (2009),
- [340] E. Viasnoff-Schwoob, C. Weisbuch, H. Benisty, S. Olivier, S. Varoutsis, I. Robert-Philip, R. Houdre et C. J. M. Smith, "Spontaneous Emission Enhancement of Quantum Dots in a Photonic Crystal Wire", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 183901 (2005),
- [341] Luca Sapienza, Henri Thyrrestrup, Søren Stobbe, Pedro David Garcia, Stephan Smolka et Peter Lodahl, "Cavity Quantum Electrodynamics with Anderson-Localized Modes", *Science* **327**, 352 (2010),
- [342] T. Lund-Hansen, S. Stobbe, B. Julsgaard, H. Thyrrestrup, T. Sunner, M. Kamp, A. Forchel et P. Lodahl, "Experimental Realization of Highly Efficient Broadband Coupling of Single Quantum Dots to a Photonic Crystal Waveguide", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 113903 (2008),
- [343] S. J. Dewhurst, D. Granados, D. J. P. Ellis, A. J. Bennett, R. B. Patel, I. Farrer, D. Anderson, G. A. C. Jones, D. A. Ritchie et A. J. Shields, "Slow-light-enhanced single quantum dot emission in a unidirectional photonic crystal waveguide", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 031109 (2010),
- [344] J. Wenger, "Fluorescence Enhancement Factors on Optical Antennas : Enlarging the Experimental Values without Changing the Antenna Design", *Int. J. Opt.* **2012**, 1-7 (2012),
- [345] E. Bermudez Urena, M. P. Kreuzer, S. Itzhakov, H. Rigneault, R. Quidant, D. Oron et J. Wenger, "Excitation enhancement of a quantum dot coupled to a plasmonic antenna", *Adv. Opt. Phot.* **24**, OP314 (2012),
- [346] D. Ratchford, F. Shafiei, S. Kim, S. K. Gray et X. Li, "Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle", *Nano Lett.* **11**, 1049 (2011),
- [347] S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete et V. Sandoghdar, "Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 017402 (2006),
- [348] P. Anger, P. Bharadwaj et L. Novotny, "Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113002 (2006),
- [349] T. H. Taminiau, R. J. Moerland, F. B. Segerink, L. Kuipers et N. F. van Hulst, " $\lambda/4$  resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence", *Nano Lett.* **7**, 28 (2007),
- [350] T. H. Taminiau, F. D. Stefani, F. B. Segerink et N. F. van Hulst, "Optical antennas direct single-molecule emission", *Nature Phot.* **2**, 234 (2008),
- [351] H. Gersen, M. F. Garcia-Parajo, L. Novotny, J. A. Veerman, L. Kuipers et N. F. van Hulst, "Influencing the angular emission of a single molecule", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5312 (2000),
- [352] J. T. Choy, B. J. M. Hausmann, T. M. Babinec, I. Bulu, M. Khan, P. Maletinsky, A. Yacoby et M. Loncar, "Enhanced single-photon emission from a diamond-silver aperture", *Nature Phot.* **5**, 738 (2011),
- [353] H. Aouani, O. Mahboub, N. Bonod, E. Devaux, E. Popov, H. Rigneault, T. W. Ebbesen et J. Wenger, "Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations", *Nano Lett.* **11**, 637 (2011),
- [354] S. S. Acimovic, M. P. Kreuzer, M. U. Gonzalez et R. Quidant, "Plasmon near-field coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing", *ACS Nano* **3**, 1231 (2009),



- [355] P. K. Jain, W. Huang et M. A. El-Sayed, "On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs : a plasmon ruler equation", *Nano Lett.* **7**, 2080 (2007),
- [356] M. P. Busson, B. Rolly, B. Stout, N. Bonod et S. Bidault, "Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on DNA", *Nature Comm.* **3**, 962 (2012),
- [357] G. P. Acuna, F. M. Moller, P. Holzmeister, S. Beater, B. Lalkens et P. Tinnefeld, "Fluorescence enhancement at docking sites of DNA-directed self-assembled nanoantennas", *Science* **338**, 506 (2012),
- [358] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst et R. Quidant, "Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantenna", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116805 (2008),
- [359] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino et W. E. Moerner, "Gap-dependent optical coupling of single "bowtie" nanoantennas resonant in the visible", *Nano Lett.* **4**, 957 (2004),
- [360] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler et B. Hecht, "Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna : a tunable superemitter", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017402 (2005),
- [361] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Mullen et W. E. Moerner, "Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna", *Nature Photonics* **3**, 654 (2009),
- [362] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant et N. F. van Hulst, "Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna", *Science* **329**, 930 (2010),
- [363] H. G. Frey, S. Witt, K. Felderer et R. Guckenberger, "High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 200801 (2004),
- [364] M. Geiselmann, R. Marty, J. Renger, F. Javier García de Abajo et R. Quidant, "Deterministic Optical-Near-Field-Assisted Positioning of Nitrogen- Vacancy Centers", *Nano Lett.* **14**, 1520 (2014),
- [365] C. Hoppener et L. Novotny, "Antenna-based optical imaging of single  $\text{Ca}^{2+}$  transmembrane proteins in liquids", *Nano Lett.* **8**, 642 (2008),
- [366] M. Busson et S. Bidault, "Selective Excitation of Single Molecules Coupled to the Bright Mode of a Plasmonic Cavity", *Nano Lett.* **14**, 284 (2014),
- [367] M. Pilo-Pais, A. Watson, S. Demers, T. H. LaBean et G. Finkelstein, "Surface-Enhanced Raman Scattering Plasmonic Enhancement Using DNA Origami-Based Complex Metallic Nanostructures", *Nano Lett.* **14**, 2099 (2014)
- [368] P. Kuhler, E.-M. Roller, R. Schreiber, T. Liedl, T. Lohmueller et J. Feldmann, "Plasmonic DNA-Origami Nanoantennas for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", *Nano Lett.* **14**, 2914 (2014),
- [369] R. Esteban, T. V. Teperik et J.-J. Greffet, "Optical patch antennas for single photon emission using surface plasmon resonances", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 026802 (2010),
- [370] A. Dousse, L. Lanco, J. Suffczynski, E. Semenova, A. Miard, A. Lemaitre, I. Sagnes, C. Roblin, J. Bloch et P. Senellart, "Controlled Light-Matter Coupling for a Single Quantum Dot Embedded in a Pillar Microcavity Using Far-Field Optical Lithography", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267404 (2008),
- [371] Piernicola Spinicelli, thèse de doctorat, université Denis Diderot - Paris VII (2009).

- [372] L. Rogobete, F. Kaminski, M. Agio et V. Sandoghdar, "Design of plasmonic nanoantennae for enhancing spontaneous emission", *Opt. Lett.* **32**, 1623 (2007),
- [373] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale and M. G. Bawendi, "Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots", *Science* **287**, 1011 (2000),
- [374] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale et M. G. Bawendi, "Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **60**, 13740 (1999).
- [375] J. Hu, L. Li, W. Yang, L. Manna, L. Wang et A. P. Alivisatos, "Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods", *Science* **292**, 2060 (2001),
- [376] M. Bohmer et J. Enderlein, "Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy", *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 554 (2003),
- [377] X. Chen, A. Nazzal, D. Goorskey, M. Xiao, Z. A. Peng et X. Peng, *Phys. Rev. B* **64**, 245304 (2001),
- [378] J. Sepiol, J. Jasny, J. Keller and U. P. Wild, "Single molecules observed by immersion mirror objective. The orientation of terrylene molecules via the direction of its transition dipole moment", *Chem. Phys. Lett.* **273**, 444 (1997),
- [379] G. D. Marshall, T. Gaebel, J. C. F. Matthews, J. Enderlein, J. L. O'Brien et J. R. Rabeau, "Coherence properties of a single dipole emitter in diamond",
- [380] F. Pisanello, L. Martiradonna, G. Lemenager, P. Spinicelli, A. Fiore, L. Manna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio et A. Bramati, "Room temperature-dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 033101 (2010),
- [381] D. Patra, I. Gregor et J. Enderlein, "Image analysis of defocused single-molecule images for three-dimensional molecule orientation studies", *J. Phys. Chem. A* **108**, 6836 (2004),
- [382] X. Brokmann, M.-V. Ehrensperger, J.-P. Hermier, A. Triller et M. Dahan, "Orientational imaging and tracking of single CdSe nanocrystals by defocused microscopy", *Chem. Phys. Lett.* **406**, 210 (2005),
- [383] J. N. Forkey, M. E. Quinlan, M. A. Shaw, J. E. T. Corrie et Y. E. Goldman, "Three-dimensional structural dynamics of myosin V by single-molecule fluorescence polarization", *Nature* **422**, 399 (2003),
- [384] J. Hohlbein et C. G. Hubner, "Three-dimensional orientation determination of the emission dipoles of single molecules : the shot-noise limit", *J. Chem. Phys.* **129**, 094703 (2008),
- [385] J. Hohlbein et C. G. Hubner, "Simple scheme for rapid three-dimensional orientation determination of the emission dipole of single molecules", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 121104 (2005),
- [386] E. Rothenberg, Y. Ebenstein, M. Kazes et U. Banin, "Two-photon fluorescence microscopy of single semiconductor quantum rods : direct observation of highly polarized nonlinear absorption dipole", *J. Phys. Chem. B* **108**, 2797 (2004),
- [387] W. Lukosz, "Light emission by multipole sources in thin layers. I. Radiation patterns of electric and magnetic dipoles", *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 744 (1981),
- [388] J. T. Fourkas, "Rapid determination of the three-dimensional orientation of single molecules", *Opt. Lett.* **26**, 211 (2001),

- [389] W. Trabesinger, A. Renn, B. Hecht, U. P. Wild, A. Montali, P. Smith et C. Weder, "Single-molecule imaging revealing the deformation-induced formation of a molecular polymer blend", *J. Phys. Chem. B* **104**, 5221 (2000),
- [390] E. Betzig et J. Chichester, "Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy", *Science* **262**, 1422 (1993),
- [391] F. Güttler, M. Croci, A. Renn et U. P. Wild, "Single molecule polarization spectroscopy : pentacene in p-terphenyl", *Chem. Phys.* **211**, 421 (1996),
- [392] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin et R. A. Keller, "Single-molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 160 (1994),
- [393] B. Sick, B. Hecht et L. Novotny, "Orientational imaging of single molecules by annular illumination", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4482 (2000),
- [394] L. Novotny, M.R. Beversluis, K. S. Youngworth et T. G. Brown, "Longitudinal field modes probed by single molecules", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5251 (2001),
- [395] M. A. Lieb et A. J. Meixner, "A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy", *Opt. Express* **8**, 458 (2001),
- [396] A. P. Bartko et R. M. Dickson, "Imaging three-dimensional single molecule orientations", *J. Phys. Chem. B* **103**, 11237 (1999),
- [397] A. P. Bartko et R. M. Dickson, "Three-dimensional orientations of polymer-bound single molecules", *J. Phys. Chem. B* **103**, 3053 (1999),
- [398] R. M. Dickson, D. J. Norris et W. E. Moerner, "Simultaneous imaging of individual molecules aligned both parallel and perpendicular to the optic axis", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5322 (1998),
- [399] J. Jasny et J. Sepiol, "Single molecules observed by immersion mirror objective. A novel method of finding the orientation of a radiating dipole", *Chem. Phys. Lett.* **273**, 439 (1997),
- [400] J. A. Veerman, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt et N. F. van Hulst, "Near-field scanning optical microscopy of single fluorescent dendritic molecules", *J. Phys. Chem. A* **103**, 11264 (1999),
- [401] A. G. T. Ruiter, J. A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo et N. F. van Hulst, "Single-molecule rotational and translational diffusion observed by near-field scanning optical microscopy", *J. Phys. Chem. A* **101**, 7318 (1997),
- [402] J. K. Trautman et J. J. Macklin, "Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics", *Chem. Phys.* **205**, 221 (1996),
- [403] T. Li, Q. Li, Y. Xu, X.-J. Chen, Q.-F. Dai, H. Liu, S. Lan, S. Tie et L.-J. Wu, "Three-dimensional orientation sensors by defocused imaging of gold nanorods through an ordinary wide-field microscope", *ACS Nano* **6**, 1268 (2012),
- [404] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus, "Imaging and time-resolved spectroscopy of single molecules at an interface", *Science* **272**, 255 (1996),
- [405] A. I. Chizhik, A. M. Chizhik, D. Khoptyar, S. Bär et A. J. Meixner, "Excitation isotropy of single CdSe/ZnS nanocrystals", *Nano Lett.* **11**, 1131 (2011),
- [406] K. T. Early, K. D. McCarthy, M. Y. Odoi, P. K. Sudeep, T. Emrick et M. D. Barnes, "Linear dipole behavior in single CdSe-oligo(phenylene vinylene) nanostructures", *ACS Nano* **3**, 453 (2009),

- [407] A. Cyphersmith, K. Early, A. Maksov, J. Graham, Y. Wang et M. Barnes, "disentangling the role of linear transition dipole in band-edge emission from single CdSe/ZnS quantum dots : combined linear anisotropy and defocused emission pattern imaging", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 121915 (2010),
- [408] T. Ha, Th. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin et S. Weiss, "Single molecule dynamics studied by polarization modulation", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3979 (1996),
- [409] T. Ha, T. A. Laurence, D. S. Chemla et S. Weiss, "Polarization spectroscopy of single fluorescent molecules", *J. Phys. Chem. B* **103**, 6839 (1999),
- [410] D. Axelrod, "Carbocyanine dye orientation in red cell membrane studied by microscopic fluorescence polarization", *Biophys. J.* **26**, 557 (1979),
- [411] M. H. Baier, E. Pelucchi, E. Kapon, S. Varoutsis, M. Gallart, I. Robert-Philip et I. Abram, "Single photon emission from site-controlled pyramidal quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 648 (2004),
- [412] P. Gallo, M. Felici, B. Dwir, K. A. Atlasov, K. F. Karlsson, A. Rudra, A. Mohan, G. Biasiol, Sorba et E. Kapon, "Integration of site-controlled pyramidal quantum dots and photonic crystal membrane cavities", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 263101 (2008),
- [413] Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, P.M. Petroff, A. Imamoglu, "Deterministic Coupling of Single Quantum Dots to Single Nano Cavity Modes", *Science*, **308**, 1158 (2005),
- [414] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Falt, E. L. Hu et A. Imamoglu, "Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot-cavity system", *Nature* **445**, 896 (2007),
- [415] Susanna M. Thon, Matthew T. Rakher, Hyochul Kim, Jan Gudat, William T. M. Irvine, Pierre M. Petroff et Dirk Bouwmeester, "Strong coupling through optical positioning of a quantum dot in a photonic crystal cavity", *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111115 (2009),
- [416] D. G. Gevaux, A. J. Bennett, R. M. Stevenson, A. J. Shields, P. Atkinson, J. Griffiths, D. Anderson, G. A. C. Jones et D. A. Ritchie, "Enhancement and suppression of spontaneous emission by temperature tuning InAs quantum dots to photonic crystal cavities", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 131101 (2006),
- [417] C. Kistner, T. Heindel, C. Schneider, A. Rahimi-Iman, S. Reitzenstein, S. Hofling et A. Forchel, "Demonstration of strong coupling via electro-optical tuning in high-quality QD-micropillar systems", *Opt. Express* **16**, 15006 (2008),
- [418] Kelley Rivoire, Anika Kinkhabwala, Fariba Hatami, W. Ted Masselink, Yuri Avlasevich, Klaus Mullen, W. E. Moerner et Jelena Vuckovic, "Lithographic positioning of fluorescent molecules on high-Q photonic crystal cavities", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123113 (2009),
- [419] Paul E. Barclay, Charles Santori, Kai-Mei Fu, Raymond G. Beausoleil et Oskar Painter, "Coherent interference effects in a nano-assembled diamond NV center cavity-QED system", *Opt. Express* **17**, 8081 (2009),
- [420] Michael Barth, Nils Nüsse, Bernd Löchel et Oliver Benson, "Controlled coupling of a single-diamond nanocrystal to a photonic crystal cavity", *Opt. Lett.* **34**, 1108 (2009),
- [421] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius et L. Samuelson, "Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope", *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3627 (1995),
- [422] C Baur, A Bugacov, B E Koel, A Madhukar, N Montoya, T R Ramachandran, A A G Requicha, R Resch et P Will, "Nanoparticle manipulation by mechanical pushing : underlying phenomena and real-time monitoring", *Nanotechnology* **9**, 360-364 (1998),

- [423] M. Martin, L. Roschier, P. Hakonen, U. Parts, M. Paalanen, B. Schleicher et E. I. Kauppinen, "Manipulation of Ag nanoparticles utilizing noncontact atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1505 (1998),
- [424] Sebastien Decossas, Frederic Mazen, Thierry Baron, Georges Bremond et Abdelkader Souifi, "Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication", *Nanotechnology* **14**, 1272-1278 (2003),
- [425] E Tranvouez, A Orioux, E Boer-Duchemin, C H Devillers, V Huc, G Comtet et G Dujardin, "Manipulation of cadmium selenide nanorods with an atomic force microscope", *Nanotechnology* **20**, 165304 (2009),
- [426] N Chevalier, M J Nasse, J C Woehl, P Reiss, J Bleuse, F Chandezon et S Huant, "CdSe single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy", *Nanotechnology* **16** 613-618 (2005),
- [427] Aurelien Cuhe, Aurelien Drezet, Yannick Sonnefraud, Orestis Faklaris, Francois Treussart, Jean-Francois Roch, Serge Huant, "Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip", *Opt. Express* **17**, 19969 (2009),
- [428] U. Woggon, S. Gaponenko, W. Langbein, A. Uhrig et C. Klingshirn, "Homogeneous linewidth of confined electron-hole-pair states in II-VI states quantum dots", *Phys. Rev. B* **47**, 3684 (1993),
- [429] S. Berciaud, L. Cognet et B. Lounis, "Photothermal absorption spectroscopy of individual semiconductor nanocrystals", *Nano Lett.* **5**, 2160 (2005),
- [430] S. Empedocles et M. Bawendi, "Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites", *Acc. Chem. Res.* **32**, 389 (1999)
- [431] S. A. Empedocles, D. J. Norris et M. G. Bawendi, "Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873 (1996),
- [432] O. Labeau, "Détection et étude de nano-objets : nanocristaux de CdSe/ZnS et molécules uniques", thèse de doctorat (2005),
- [433] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L. Efros, D. R. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quélin et J.-P. Hermier, *Nat. Nano.* **8**, 206 (2013),
- [434] D. Canneson, L. Biadala, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret et J.-P. Hermier, *Phys. Rev. B.* **89**, 035303 (2014),
- [435] M. Florian, P. Gartner, C. Gies et F. Jahnke, "Phonon-mediated off-resonant coupling effects in semiconductor quantum-dot lasers", *New J. Phys.* **15**, 035019 (2013),
- [436] M. Kaniber, A. Laucht, A. Neumann, J. M. Villas-Bôas, M. Bichler, M.-C. Amann et J. J. Finley, "Investigation of the nonresonant dot-cavity coupling in two-dimensional photonic crystal nanocavities", *Phys. Rev. B* **77**, 161303(R) (2008)
- [437] M. Settnes, P. Kaer, A. Moelbjerg et J. Mork, "Auger Processes Mediating the Nonresonant Optical Emission from a Semiconductor Quantum Dot Embedded Inside an Optical Cavity", *Phys. Rev. Lett.* **111**, 067403 (2013),
- [438] M. Florian, P. Gartner, A. Steinhoff, C. Gies et F. Jahnke, "Coulomb-assisted cavity feeding in nonresonant optical emission from a quantum dot", *Phys. Rev. B* **89**, 161302(R) (2014),
- [439] A. Naesby, T. Suhr, P. T. Kristensen et J. Mork, "Influence of pure dephasing on emission spectra from single photon sources", *Phys. Rev. A* **78**, 045802 (2008),

- [440] A. Auffèves, J.-M. Gérard et J.-Ph. Poizat, "Pure emitter dephasing : A resource for advanced solid-state single-photon sources", *Phys. Rev. A* **79**, 053838 (2009),
- [441] U. Hohenester, "Cavity quantum electrodynamics with semiconductor quantum dots : Role of phonon-assisted cavity feeding", *Phys. Rev. B* **81**, 155303 (2010),
- [442] S. Hughes et al., "Influence of electron-acoustic phonon scattering on off-resonant cavity feeding within a strongly coupled quantum-dot cavity system", *Phys. Rev. B* **83**, 165313 (2011),
- [443] R. Albrecht, A. Bommer, C. Deutsch, J. Reichel et C. Becher, "Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond to a Fiber-Based Microcavity", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 243602 (2013),
- [444] D. Dalacu, K. Mnaymneh, V. Sazonova, Ph. J. Poole, G. C. Aers, J. Lapointe, R. Cheriton, A. J. SpringThorpe et R. Williams, "Deterministic emitter-cavity coupling using a single-site controlled quantum dot", *Phys. Rev. B* **82**, 033301 (2010),
- [445] D. Valente, J. Suffczynski, T. Jakubczyk, A. Dousse, A. Lemaître, I. Sagnes, L. Lanco, P. Voisin, A. Auffèves et P. Senellart, "Frequency cavity pulling induced by a single semiconductor quantum dot", *Phys. Rev. B* **89**, 041302(R) (2014),
- [446] O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, J. Bloch, P. Voisin, J. Bellessa, A. Lemaître et P. Senellart, "Evidence for Confined Tamm Plasmon Modes under Metallic Microdisks and Application to the Control of Spontaneous Optical Emission", *Phys. Rev. Lett.* **107**, 247402 (2011),
- [447] I. Tamm, "A possible binding of the electrons on a crystal surface", *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **3** 34-35 (1933),
- [448] A.V. Kavokin, I.A. Shelykh, G. Malpuech, "Lossless interface modes at the boundary between two periodic dielectric structures", *Phys. Rev. B* **72**, 233102 (2005),
- [449] M. Kaliteevski, I. Iorsh, S. Brand, R.A. Abram, J.M. Chamberlain, A.V. Kavokin, I.A. Shelykh, "Tamm plasmon-polaritons : possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric Bragg mirror", *Phys. Rev. B* **76**, 165415 (2007),
- [450] J.A. Gaspar-Armenta, F. Villa, "Photonic surface-wave excitation : photonic crystal-metal interface", *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 2349 (2003),
- [451] Ramachandram Badugu, Emiliano Descrovi et Joseph R. Lakowicz, "Radiative decay engineering 7 : Tamm state-coupled emission using a hybrid plasmonic-photonic structure", *Anal. Biochem.* **445**, 1-13 (2014),
- [452] Haichun Zhou, Guang Yang, Kai Wang, Hua Long et Peixiang Lu, "Multiple optical Tamm states at a metal-dielectric mirror interface", *Opt. Lett.* **35**, 4112 (2010),
- [453] I. Iorsh, P. V. Panicheva, I. A. Slovinskii et M. A. Kaliteevski, "Coupled Tamm Plasmons", *Technical Physics Letters* **38**, 351 (2012),
- [454] B. I. Afinogenov, V. O. Bessonov, A. A. Nikulin et A. A. Fedyanin, "Observation of hybrid state of Tamm and surface plasmon-polaritons in onedimensional photonic crystals", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 061112 (2013),
- [455] R. Bruckner, M. Sudzius, S. I. Hintschich, H. Frob, V. G. Lyssenko et K. Leo, "Hybrid optical Tamm states in a planar dielectric microcavity", *Phys. Rev. B* **83**, 033405 (2011),
- [456] Ivan V. Iorsh, Pavel A. Belov, Alexander A. Zharov, Ilya V. Shadrivov et Yuri S. Kivshar, "Nonlinear Tamm states in nanostructured plasmonic metamaterials", *Phys. Rev. A* **86**, 023819 (2012),

- [457] Wei Li Zhang, Yao Jiang, Ye Yu Zhu, Fen Wang et Yun Jiang Rao, "All-optical bistable logic control based on coupled Tamm plasmons", *Opt. Lett.* **38**, 4092 (2013),
- [458] S. Ya. Vetrov, R. G. Bikbaev et I. V. Timofeev, "Optical Tamm States at the Interface between a Photonic Crystal and a Nanocomposite with Resonance Dispersion", *J. Exp. Theor. Phys.*, **117**, 988 (2013),
- [459] Xu-Lin Zhang, Jun-Feng Song, Xian-Bin Li, Jing Feng et Hong-Bo Sun, "Optical Tamm states enhanced broad-band absorption of organic solar cells", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 243901 (2012),
- [460] O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, P. Voisin, J. Bellessa, A. Lemaitre et P. Senellart, "Single photon source using confined Tamm plasmon modes", *Appl. Phys. Lett.* **100**, 232111 (2012),
- [461] K. Leosson, S. Shayestehaminzadeh, T. K. Tryggvason, A. Kosoy, B. Agnarsson, F. Magnus, S. Olafsson, J. T. Gudmundsson, E. B. Magnusson et I. A. Shelykh, "Comparing resonant photon tunneling via cavity modes and Tamm plasmon polariton modes in metal-coated Bragg mirrors", *Opt. Lett.* **37**, 4026 (2012),
- [462] C. Symonds, G. Lheureux, J. P. Hugonin, J. J. Greffet, J. Laverdant, G. Brucoli, A. Lemaitre, P. Senellart et J. Bellessa, "Confined Tamm Plasmon Lasers", *Nano Lett.* **13**, 3179 (2013).